

Charakterisierung der Alterungsstabilität peroxidisch vernetzter Elastomere

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Sabine Klotz

geboren am 02. Januar 1985 in Kirchen (Sieg)

2015

Referent: Prof. Dr. U. Giese

Korreferentin: Prof. Dr. C. Vogt

Tag der Promotion: 11.06.2015

*In der Wissenschaft beginnt alles Neue damit,
dass jemand brummt: "Hmmm ist ja komisch".*

Isaac Asimov

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2010 bis April 2014 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover und externe Doktorandin an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt zum einen Herrn Prof. Dr. U. Giese für die wissenschaftliche Betreuung am DIK und die interessante Themenstellung, für viele wertvolle, anregende und konstruktive Diskussionen sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten zur Durchführung der Experimente und der Erstellung dieser Arbeit.

Bei Frau Prof. Dr. C. Vogt bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats, Herrn Prof. Dr. J. Caro danke ich für seine Übernahme des Amtes als Prüfungsvorsitzender. Bei Herrn Prof. Dr. P. Behrens bedanke ich mich für die spontane Übernahme des Amtes als Drittprüfer. Ich freue mich über das damit an meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Mein herzlicher Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des DIK für viele hilfreiche Diskussionen, gute Ratschläge, stetige Unterstützung und eine freundliche Arbeitsatmosphäre. Es war eine sehr schöne Zeit.

Ein spezieller Dank gilt meinen ehemaligen (Hühner)-Bürokolleginnen Nina, Inga, Maïke, Corinna und Kathrin sowie meinem ehemaligen Bürokollegen Robert für die fachliche und menschliche Unterstützung. Weiterhin danke ich allen Alterungsdamen für zahlreiche Diskussionen und die gegenseitige Hilfe. Vielen Dank an Uwe für die gemeinsame Organisation der Karnevalsfeiern, viele schöne Erlebnisse und für eine gute Freundschaft.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinem ehemaligen Hilfswissenschaftler Matthias und meinen ehemaligen Praktikantinnen Daniela und Kim für ihr großes Engagement, die stetige Hilfe und die Zuverlässigkeit bedanken.

Des Weiteren danke ich allen Projektpartnern (Akzo Nobel Functional Chemicals B. V., Evonik Industries AG, Freudenberg Forschungsdienste / Freudenberg-DS, Lanxess Elastomers B.V., Rado Gummi GmbH sowie Schill + Seilacher "Struktol" GmbH) des DKG-Gemeinschaftsprojektes "Alterung von mit Peroxid vernetzten Elastomeren" für die interessante und produktive Zusammenarbeit, die zahlreichen konstruktiven Diskussionen sowie für die finanzielle und materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Vor allem danke ich meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden für Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen, für den stetigen Rückhalt und für das Verständnis, das sie mir in den letzten Jahren entgegengebracht haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund Torsten für die fachliche Unterstützung, aber vor allem für seine Geduld, sein Verständnis, seine aufbauenden Worte und seine unendliche Liebe.

Kurzfassung

Kautschuke mit einer gesättigten Hauptkette, wie EPDM, HNBR oder EVA lassen sich mit Peroxiden unter Bildung stabiler C-C-Bindungen vernetzen. Die resultierenden Elastomere zeichnen sich durch eine extrem gute thermisch-oxidative Beständigkeit aus. In der Praxis werden Elastomere unterschiedlichen Alterungseinflüssen ausgesetzt, jedoch handelt es sich häufig um thermisch-oxidative Prozesse.

In der praktischen Anwendung konnten an peroxidisch vernetzten Elastomeren entgegen allgemeiner Erwartungen wiederholt Funktionsausfälle festgestellt werden. Die grundlegende Ursache dafür sind konkurrierende radikalische Reaktionsmechanismen. Durch den allgegenwärtigen Sauerstoff in Verbindung mit Temperatur, Licht oder mechanischer Energie werden Peroxoradikale gebildet, die wiederum mit der Polymerkette reagieren. Unter Berücksichtigung des Vernetzungsmechanismus ist davon auszugehen, dass im Elastomerbauteil auch bei geringen Restgehalten an unzersetztem Peroxid in Gegenwart von Sauerstoff analog dem Alterungsprozess zusätzliche Peroxoradikale gebildet werden, die dann die Alterung des Elastomers initiieren und zu autokatalytisch beschleunigten Reaktionen führen. Diese Konkurrenzreaktion zur Vernetzung äußert sich einerseits in einer Nachvernetzung und Versprödung, andererseits in Kettenspaltungsreaktionen, die zur Erweichung und der vollständigen Degradation des Materials führen.

Ziele dieser Arbeit sind die Bestimmung und Quantifizierung des Restperoxidgehaltes, dessen Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit in Abhängigkeit von Material- und Prozessparametern, die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften sowie die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsprodukte aus der Vernetzung auf das Alterungsverhalten.

Die Quantifizierung des Restperoxidgehaltes mittels HPLC-UV, zeigt, dass mit steigender Vernetzungszeit die Vernetzungsdichte zunimmt und der Restperoxidgehalt abnimmt. Systematische Alterungsuntersuchungen ergeben, dass mit abnehmendem Restperoxidgehalt die thermisch-oxidative Stabilität deutlich zunimmt. Weitere Charakterisierungen verdeutlichen, dass nicht nur der Restperoxidgehalt, sondern auch der Reaktionsmechanismus der Vernetzung sowie die Struktur des gebildeten Netzwerkes, die durch den Polymertyp, dessen Mikrostruktur, Peroxide, Coaktivatoren und Alterungsschutzmittel beeinflusst wird, ausschlaggebend für die Alterungsbeständigkeit von Elastomeren sind. Ein anschließender Temperprozess führt zu einer deutlichen Reduzierung des Gehaltes an Reaktionsprodukten im Vulkanisat und unter Berücksichtigung der Temperatur zu einer Verbesserung der thermisch-oxidativen Alterungsbeständigkeit.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der für Alterungsprozesse relevanten Zusammenhänge.

Schlagworte

Peroxidische Vernetzung, thermisch-oxidative Alterung, Radikalreaktionen, Restperoxidgehalt, EP(D)M, HNBR, EVA, Peroxide, Coaktivatoren, Alterungsschutzmittel, Reaktionsprodukte, DLO-Effekt

Abstract

Elastomers based on peroxide crosslinked rubbers with saturated main chains, e.g. EPDM, HNBR or EVA, offer a very good thermo-oxidative stability because of the stable C-C bond.

In most applications, the elastomers are exposed to different influences of ageing, the majority of which are based on thermo-oxidative processes because of the interaction of temperature and oxygen.

Functional failures that would not generally be expected repeatedly occur when peroxide crosslinked elastomers are used in practical applications. The underlying cause of these processes is competing radical reaction mechanisms. As a rule, these processes can be explained mechanically by the fact that oxygen, which is always present when a component is exposed, interacts with temperature, light or mechanical energy to form peroxy-radicals with the polymer chain. Depending on the crosslinking mechanism involved, in the case of peroxide crosslinking of rubber, it can be assumed that even a minimally undecomposed peroxide content can, in the presence of oxygen, and similar to ageing processes, give rise to additional peroxy-radicals. These radicals further accelerate elastomer ageing. This competing radical mechanism can result in high material crosslinking on the one hand, and to chain decomposition on the other hand. This in turn leads to embrittlement or a softening of the material.

The main objectives of this thesis are the determination and quantification of the residual peroxide content, which, depending on material and process parameters, influence the ageing stability, also the characterisation of changes in physical properties, as well as the investigation of the influence of the reaction products resulting from the crosslink reaction.

The quantification of the residual peroxide content with HPLC-UV shows that with increasing crosslink time, the crosslink density increases and the residual peroxide content decreases. Systematic ageing characterisation leads to the conclusion, that with increasing residual peroxide content the thermo-oxidative stability increases. Further characterisation shows that it is not only the residual peroxide content alone that is the crucial factor for the ageing stability of elastomers, but also the reaction mechanism as well as the structure of the formed network, which is influenced by different polymers, their microstructure, peroxides, coagents and antioxidants. The post-curing process results in a considerable reduction of the amount of the reaction products in the vulcanisate, and depending on the temperature, to an improved thermal-oxidative stability.

The results of this thesis give an understanding of the interrelationships mentioned for ageing processes.

Keywords

peroxide crosslinking, thermal-oxidative ageing, radical-reactions, residual peroxide content, EP(D)M, HNBR, EVA, peroxide, coagent, antioxidant, reaction products, DLO-effect

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Gegenstand der Arbeit	4
2.1	Zielsetzung.....	4
2.2	Lösungsansatz.....	4
3	Stand des Wissens	8
3.1	Allgemeine Definition von Kautschuk und Elastomeren.....	8
3.2	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)	9
3.2.1	Synthese von EPDM.....	9
3.2.2	Eigenschaften von EPDM	12
3.3	Hydrierter-Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR).....	15
3.3.1	Synthese von HNBR	15
3.3.2	Eigenschaften von HNBR	16
3.4	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA).....	17
3.4.1	Synthese von EVA	17
3.4.2	Eigenschaften von EVA	17
3.5	Vernetzung der Kautschuke.....	18
3.5.1	Netzwerke	18
3.5.2	Schwefelvernetzung.....	21
3.5.3	Peroxidvernetzung	23
3.5.3.1	Eigenschaften von Peroxiden	23
3.5.3.2	Reaktionen der Peroxidvernetzung.....	27
3.5.3.3	Kinetik der Peroxidvernetzung	31
3.6	Vernetzung mit Peroxiden und Coaktivatoren.....	34
3.7	Additive / Weichmacher / Alterungsschutzmittel	39
3.8	Charakterisierung von Netzwerken und der Vernetzungsreaktion.....	42
3.8.1	Rheometrie.....	42
3.8.2	Quellungsuntersuchungen	43
3.8.3	Relaxationszeit-NMR	45
3.9	Alterung von Elastomeren.....	47
3.9.1	Thermische Alterung.....	49
3.9.2	Thermisch-oxidative Alterung.....	49
3.9.3	Bolland-Mechanismus.....	50
3.9.4	Thermisch-oxidative Alterung von EP(D)M.....	54
3.9.5	Diffusionskontrollierte Reaktion (DLO-Effekt)	58
3.10	Grundlagen der Chemilumineszenz	60
3.10.1	Mechanismus der Chemilumineszenz-Reaktion.....	62
3.10.2	Kinetik der Chemilumineszenz-Reaktion	64
4	Ergebnisse und Diskussion	67

4.1	Bestimmung der Vernetzungsdichten und -effizienzen	67
4.1.1	Bedingungen der peroxidischen Vernetzungsreaktion	67
4.1.2	Vergleich der mit verschiedenen Methoden bestimmten Vernetzungsdichten ..	68
4.1.3	Einfluss der Dien-Komponente auf die Vernetzungsdichte	72
4.1.4	Einfluss des ENB-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte	73
4.1.5	Einfluss des Ethylen-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte	74
4.1.6	Einfluss der Vernetzungszeit auf die Vernetzungsdichte.....	74
4.1.7	Einfluss von Coaktivatoren auf die Vernetzungsdichte.....	77
4.1.8	Einfluss eines Alterungsschutzmittels auf die Vernetzungsdichte	80
4.1.9	Vergleich der Polymer-Typen und deren Einfluss auf die Vernetzungsdichte ...	81
4.2	Physikalische Prüfungen	82
4.2.1	Einfluss der Dien-Komponente und des Ethylen-Gehaltes.....	82
4.2.2	Einfluss des Peroxid-Typs und der -Konzentration.....	83
4.2.3	Einfluss der Vernetzungszeit	85
4.2.4	Einfluss von Coaktivatoren	86
4.2.5	Einfluss von Alterungsschutzmitteln	88
4.2.6	Vergleich der verschiedenen Polymer-Typen.....	88
4.3	Methodenentwicklung und -vergleich zur Bestimmung des Restperoxidgehaltes ...	89
4.3.1	Titration.....	89
4.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	91
4.3.3	Hochdruck-Flüssigchromatographie mit UV-Detektion (HPLC-UV).....	96
4.4	Restperoxidgehalt – Einfluss auf die Alterung	105
4.5	Chemilumineszenz zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens	108
4.6	Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Vulkanisationsparameter	111
4.6.1	Einfluss der Vernetzungszeit	111
4.6.2	Einfluss der Vernetzungstemperatur	115
4.7	Alterungsverhalten in Abhängigkeit des EPDM-Typs	116
4.7.1	Einfluss der EPDM-Mikrostruktur.....	116
4.7.2	Einfluss des ENB-Gehaltes	122
4.8	Alterungsverhalten in Abhängigkeit des Peroxid-Typs	123
4.8.1	Einfluss der Peroxid-Funktionalität und -Struktur	123
4.8.2	Einfluss der Peroxid-Konzentration	126
4.9	Alterungsverhalten in Abhängigkeit von Coaktivatoren	130
4.9.1	Einfluss der Coaktivator-Struktur	130
4.9.2	Einsatz von TAIC unter Variation des EPDM-Typs	136
4.10	Alterungsverhalten in Abhängigkeit des Alterungsschutzmittels	140
4.10.1	Einfluss bei Verwendung des Alterungsschutzmittels TMQ	140
4.11	Indentormessungen.....	145
4.12	Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre	147
4.13	Bestimmung der Vernetzungsdichte von gealterten Proben	148

4.14	Kinetische Aspekte der peroxidischen Vernetzungsreaktion.....	149
4.14.1	Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten.....	149
4.14.2	Vorhersage der Alterungsgeschwindigkeit: Vergleich Theorie / Experiment	150
4.14.3	Halbwertszeiten	155
4.15	Einfluss der Reaktionsprodukte der peroxidischen Vernetzung auf die Alterung	156
4.15.1	Bestimmung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte	156
4.15.2	Einfluss von Reaktionsprodukten auf das Alterungsverhalten.....	162
5	Zusammenfassung	165
6	Ausblick.....	170
7	Experimentelles	171
7.1	Verwendete Materialien	171
7.2	Probenherstellung.....	173
7.3	Bestimmung der Vernetzungsdichten und -effizienzen.....	173
7.3.1	Rheometrie.....	173
7.3.2	Quellungsuntersuchungen	173
7.3.3	Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie	173
7.4	Mechanische Untersuchungen.....	174
7.4.1	Spannungs-Dehnungs-Prüfungen.....	174
7.4.2	Druckverformungsrest.....	175
7.5	Bestimmung des Restperoxidgehaltes.....	175
7.5.1	Titration	175
7.5.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	176
7.5.3	Hochdruck-Flüssigchromatographie	177
7.6	Charakterisierung des Alterungsverhaltens	177
7.6.1	Wärmeschranklagerung.....	177
7.6.2	Infrarot-Spektroskopie.....	177
7.6.3	Spannungs-Dehnungs-Prüfungen nach der Alterung	178
7.6.4	Extraktion	178
7.6.5	Chemilumineszenz.....	178
7.6.6	Indentormessungen	179
7.7	Einfluss der Reaktionsprodukte	179
7.7.1	Temper-Prozess.....	179
7.7.2	Thermogravimetrische Analyse.....	179
7.7.3	Head-Space-Gaschromatographie (mit Massendetektor).....	179
7.7.4	Gaschromatographie mit Massendetektor	180
8	Anhang	181
9	Literaturverzeichnis.....	212
10	Abkürzungen und Symbole	223
11	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	227

1 Einleitung und Motivation

Der Begriff "Elastomere" bezeichnet eine polymere Werkstoffgruppe, ohne die zahlreiche technische Lösungen nicht möglich wären. Sie zeichnen sich gegenüber Thermoplasten und Duroplasten durch ihre hohe Elastizität und Dehnung sowie einer gering bleibenden Verformung aus. Unter wirtschaftlichem Aspekt zielen die Anforderungen der Anwender auf eine lange Einsatzdauer der Werkstoffe unter den jeweiligen Bedingungen sowie auf die Beibehaltung der Materialeigenschaften ab. Dabei müssen die Werkstoffe Beständigkeit gegen teilweise extreme Bedingungen, wie hohe und niedrige Temperaturen, Sauerstoff, UV-Strahlung, dynamische Beanspruchungen oder chemische Medien (Säuren, Laugen und Öle) aufweisen.

Die hohen Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung und Verarbeitung von Elastomeren macht diese zu einem bemerkenswerten, den Anforderungen anpassbaren, Werkstoff. Der Hauptbestandteil von Elastomeren ist der Kautschuk. Neben dem natürlich vorkommenden Naturkautschuk existieren rund 37 Arten von Synthetik-Kautschuken sowie deren Modifikationen in der Mikro- und Makrostruktur [1]. Neben dem Kautschuk (Polymer) werden der Kautschukmischung (Compound) weitere Komponenten wie Füllstoffe, Weichmacher, ein Vernetzungssystem und Alterungsschutzmittel zugesetzt. Auch bei diesen Mischungsbestandteilen gibt es wiederum eine Vielzahl an unterschiedlichen Komponenten, die in den richtigen Kombinationen die besten Eigenschaften für die entsprechenden Anwendungen bewirken. Daraus ergibt sich ein breites Portfolio für die sehr unterschiedlichen Anwendungsbereiche der Elastomere. Sie werden hauptsächlich in Fahrzeugreifen, für Schwingungsdämpfer, Antriebsriemen, im Schlauch- und Dichtungsbereich, sowie für Haushaltsgegenstände und medizinische Artikel eingesetzt.

Elastomere werden aus Kautschukmischungen unter Einfluss von Druck und Temperatur in Gegenwart von Vernetzungschemikalien im Vulkanisationsprozess hergestellt. Bei der chemischen Vernetzung erfolgt die Ausbildung eines dreidimensionalen, weitmaschigen Netzwerkes. Ein Abgleiten der Polymerketten bei mechanischer Belastung wird dadurch verhindert und in Verbindung mit einer ausreichenden Kettenbeweglichkeit resultieren daraus die elastischen Eigenschaften.

Die unterschiedlichen Anwendungsbereiche und Polymer-Typen fordern verschiedene Arten der Vernetzungssysteme, die wiederum die physikalischen Eigenschaften sowie die Lebensdauer der Elastomere stark beeinflussen. Polydiene, wie Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), besitzen eine ungesättigte Hauptkette und werden hauptsächlich mit Schwefelsystemen vernetzt. Deren Vulkanisate weisen gute elastische Eigenschaften und eine gute Kälteflexibilität auf. Der Nachteil besteht jedoch in der Anwesenheit von Doppelbindungen in der Polymerkette, die Angriffsstellen für Sauerstoff oder Ozon darstellen. Polymere mit einer gesättigten Hauptkette, wie Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM) oder hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) können dagegen ausschließlich mit Peroxiden vernetzt werden. Somit kann auch kein direkter Angriff von Sauerstoff erfolgen und die Vulkanisate zeichnen sich durch eine bessere thermisch-oxidative Beständigkeit und eine geringe bleibende Verformung (Druckverformungsrest) aus [2 - 4]. Die Weiterentwicklung zu gesättigten Polymeren war einerseits ein wichtiger

Schritt für die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit, andererseits führte die Veränderung der molekularen Struktur des Kautschuks und der damit verbundene Wechsel zu einem peroxidischen Vernetzersystem zu einer geringeren Elastizität und Kälteflexibilität der Werkstoffe. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften sowie zur Erhöhung der Vernetzungsdichte und der Reaktionsgeschwindigkeit werden bei der peroxidischen Vernetzung deshalb zusätzlich Coaktivatoren eingesetzt [5].

Eine weitere Verbesserung der Alterungsbeständigkeit wird durch die Verwendung von Alterungsschutzmitteln erzielt. Jedoch können diese die Alterungsvorgänge lediglich reduzieren und nicht vollständig unterbinden. Weiterhin erniedrigt eine Vielzahl der Alterungsschutzmittel bei der Peroxidvernetzung die Vernetzungsdichte und ist somit für diese Anwendung nur sehr eingeschränkt geeignet.

Bei Langzeitanwendungen elastomerer Materialien zeigen sich deutliche irreversible Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften (Härte, Zugfestigkeit, Reißdehnung, bleibende Verformung). Dieser Prozess wird im Allgemeinen als Alterung bezeichnet und führt zu Fehlfunktionen in den Anwendungen, die z. T. folgenschwere Konsequenzen haben können [6, 7].

Elastomere werden in der Praxis unterschiedlichen Alterungsvorgängen ausgesetzt. Es wird unterschieden zwischen dem Einfluss der Temperatur, von Sauerstoff, verschiedenen chemischen Medien, Katalysatorgiften, Ozon, UV-Strahlung oder dynamisch-mechanischer Beanspruchung (Ermüdung). Letztere erzeugt durch Energiedissipation Wärme, wodurch der Werkstoff altert. Die UV-Strahlung hat einen großen Einfluss bei der Anwendung von Elastomeren in der Photovoltaik-Industrie. Das Verkapselungsmaterial von Photovoltaikmodulen basiert z. B. auf einem Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA), der jedoch durch die UV-Strahlung stark belastet wird [8]. Die Modulhersteller garantieren eine Stabilität von 25 Jahren. Da EVA seit den 1980er Jahren das dominierende Laminationsmaterial in der Photovoltaiktechnik darstellt, verhalten sich die Hersteller konservativ, wodurch eine Umstellung auf alternative Verkapselungsmaterialien momentan nicht möglich ist [9]. Somit ist es sinnvoll, die bei der Alterung ablaufenden Mechanismen zu verstehen und durch eine geeignete Rezepturoptimierung der Gummimischung eine Verbesserung des Langzeitverhaltens zu erreichen. Weiterhin sollen mit Untersuchungen der Reaktionskinetik von Polymeren, die seit den 70er Jahren sehr intensiv verfolgt werden, die Vorgänge während der Vernetzungsreaktion näher beschrieben werden, um somit die Solarzellen schon während des Laminationsprozesses besser vor vorzeitiger Alterung zu schützen.

Die meisten Alterungserscheinungen beruhen jedoch auf thermisch-oxidativen Prozessen, verursacht durch den Einfluss von Temperatur und Sauerstoff (thermisch-oxidative Alterung). In der praktischen Anwendung, speziell im Bausektor und auch im Schlauch- und Dichtungsbereich, treten wiederholt an peroxidisch vernetzten Elastomeren entgegen der allgemeinen Erwartung Funktionsausfälle auf. Entscheidend für die Alterungsvorgänge ist die Tatsache, dass die radikalischen Reaktionsmechanismen der thermisch-oxidativen Alterung und der peroxidischen Vernetzungsreaktion im Prinzip nach dem gleichen chemischen Mechanismus ablaufen und somit in direkter Konkurrenz zueinander stehen. Dies führt einerseits zu einer höheren alterungsbedingten Vernetzung des Materials (Nachvernetzung) und andererseits zu Kettenspaltungen bis hin zur vollständigen Degradation.

Versprödung, Klebrigkeit oder vollständiges Erweichen des Materials sind die makroskopischen Folgen. Weiterhin sind bei Kontakt mit heißem Wasser oder warmer Luft erhebliche oxidativ bedingte Degradationserscheinungen der Polymermatrix mit Funktionsausfall von Bauteilen zu beobachten. Dies gilt in hohem Maße auch für Ruß-gefüllte Elastomere, so dass eine mangelnde UV-Stabilität nicht die primäre Ursache darstellen kann.

Die Folgen der thermisch-oxidativen Alterung werden in Abbildung 1-1 am Beispiel einer Gummidichtung deutlich. Es ist eine drastische Versprödung durch die Einwirkung von Sauerstoff und Temperatur zu erkennen.

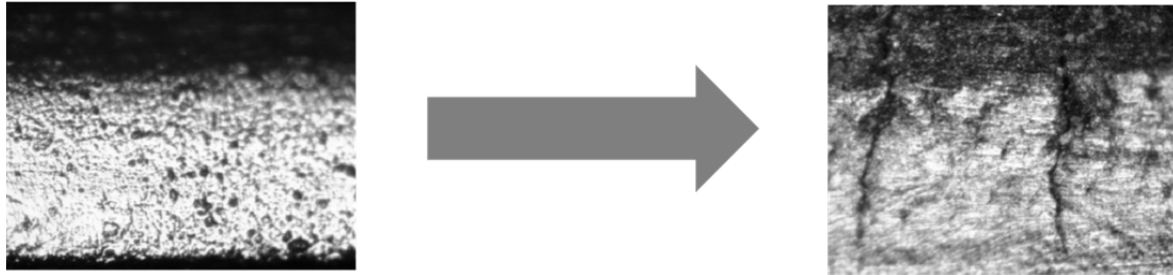


Abbildung 1-1: Beispiel für den Alterungsprozess: 150-fach vergrößerte Darstellung einer Gummidichtung – links: ungealtert, rechts: deutlich sichtbare Versprödung aufgrund von thermisch-oxidativer Alterung [10]

Das Ausmaß der thermisch-oxidativen Alterung kann durch die Veränderung der physikalischen Eigenschaften, wie der Härteänderung sowie der Abnahme der Zugfestigkeit und Reißdehnung bestimmt werden. Jedoch können aus diesen Ergebnissen keine Informationen über den Mechanismus und die entscheidenden Faktoren der Alterung erhalten werden. Unter diesem Aspekt müssen Modellversuche durch die Lagerung im Wärmeschrank und anschließender Untersuchung der physikalischen Eigenschaften durchgeführt werden, um den Alterungsprozess besser beschreiben zu können. Änderungen der Struktur des Elastomers können mittels analytischer Methoden, wie der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), der Infrarot-Spektroskopie und der NMR-Relaxationszeit-Messmethode ermittelt werden.

Vor dem Hintergrund der in der Praxis beobachteten Schadensfällen stellt diese Situation unter Berücksichtigung der konkurrierenden radikalischen Mechanismen einen wichtigen Anlass für systematische Untersuchungen an Elastomeren auf Basis peroxidisch vernetzter Kautschuke dar. Wirtschaftlich gesehen führt ein umfassendes Verständnis der genannten Zusammenhänge unter den Aspekten der Ökonomisierung des Energieverbrauchs und der Herstellungszeit zu einer Prozess- und Produktoptimierung sowie zu einer höheren Produktsicherheit mit dem Effekt der Reduzierung von Schadens- und Reklamationsfällen. Insgesamt ergibt sich für den Hersteller sowie den Anwender eine Kostenersparnis bei höherem Qualitätsniveau der Produkte.

2 Gegenstand der Arbeit

2.1 Zielsetzung

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis thermisch-oxidativer Alterungsprozesse von peroxidisch vernetzten Elastomeren auf Basis gesättigter Kautschuke zu leisten. Die bei der Vernetzungsreaktion gebildeten Radikale reagieren in einer Konkurrenzreaktion mit dem Sauerstoff der Luft und bilden Peroxoradikale, die die Alterung initiieren und zu autokatalytisch beschleunigten Reaktionen führen. Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen den beiden radikalischen Mechanismen der peroxidischen Vernetzungsreaktion und der thermisch-oxidativen Alterung sollen systematische Erkenntnisse erzielt werden, die eine Balance zwischen optimaler Vulkanisation ohne Vorschädigung des Materials einerseits und niedrigen Restgehalten an aktivem Peroxid, dem Initiator von Alterungsprozessen in Gegenwart von Sauerstoff, andererseits ermöglichen.

Dabei liegt der Schwerpunkt auf Untersuchungen zur optimalen Vulkanisationszeit und zum Restgehalt an Peroxid sowie dessen Halbwertszeit, um eine Vorhersage der Alterungsbeständigkeit zu ermöglichen. Ebenso sollen Erkenntnisse über den Einfluss der Reaktionsprodukte aus der Vernetzung auf das Alterungsverhalten durch systematische Untersuchungen erlangt werden. Die Charakterisierung der Kinetik der beteiligten Reaktionsmechanismen stellt damit einen zentralen Aspekt der Arbeit dar. Unter analytischen Gesichtspunkten ist es ein weiteres Ziel, geeignete Analysemethoden für die Erfassung des Restperoxidgehaltes zu entwickeln. Neben dessen Bestimmung und Quantifizierung soll weiterhin der Einfluss des Restperoxidgehaltes auf die Alterungsbeständigkeit in Abhängigkeit von Material- und Prozessparametern untersucht werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen zu einer Verbesserung der Werkstoffqualität, einer erhöhten Funktionssicherheit sowie einer verlängerten Lebensdauer von Elastomerbauteilen ohne Veränderungen der Materialeigenschaften genutzt werden.

2.2 Lösungsansatz

Zur Erreichung der in Kapitel 2.1 genannten Ziele sollen systematische Untersuchungen am Beispiel von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) durchgeführt werden. Die Untersuchung des Einflusses der Polymerkonstitution erfolgt durch die Variation des Ethylengehaltes sowie auch des Termonomers. Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM) dient hier entsprechend als Vergleich. Stichprobenartig sollen auch Untersuchungen an Werkstoffen auf Basis von Ethylen-Vinylacet-Kautschuk (EVA) und hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) erfolgen. Dadurch sollen weitere Erkenntnisse über die Alterungsvorgänge bei unterschiedlichen Polymeren, insbesondere über den Einfluss der Polarität der Acrylnitril- oder Acetat-Gruppe auf die Alterung erhalten werden.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt liegt in systematischen Erkenntnissen zum Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs auf die Alterungsstabilität. Für die Abschätzung der Restgehalte an Peroxid soll die Vernetzungseffizienz der verschiedenen Peroxide in unterschiedlichen EPDM-Typen untersucht werden. Darüber hinaus soll durch die Zugabe von

Alterungsschutzmitteln zum einen ein Vergleich der vorherigen Modellmischungen mit Systemen erfolgen, die eine gute Alterungsstabilität aufweisen. Zum anderen soll der Einfluss des in den Vernetzungsmechanismus eingreifenden Alterungsschutzmittels auf die physikalischen Eigenschaften in Verbindung mit der Alterung untersucht werden.

In folgender Abbildung 2-1 sind schematisch die Einflussfaktoren auf das Vernetzungs- und Alterungsverhalten dargestellt.

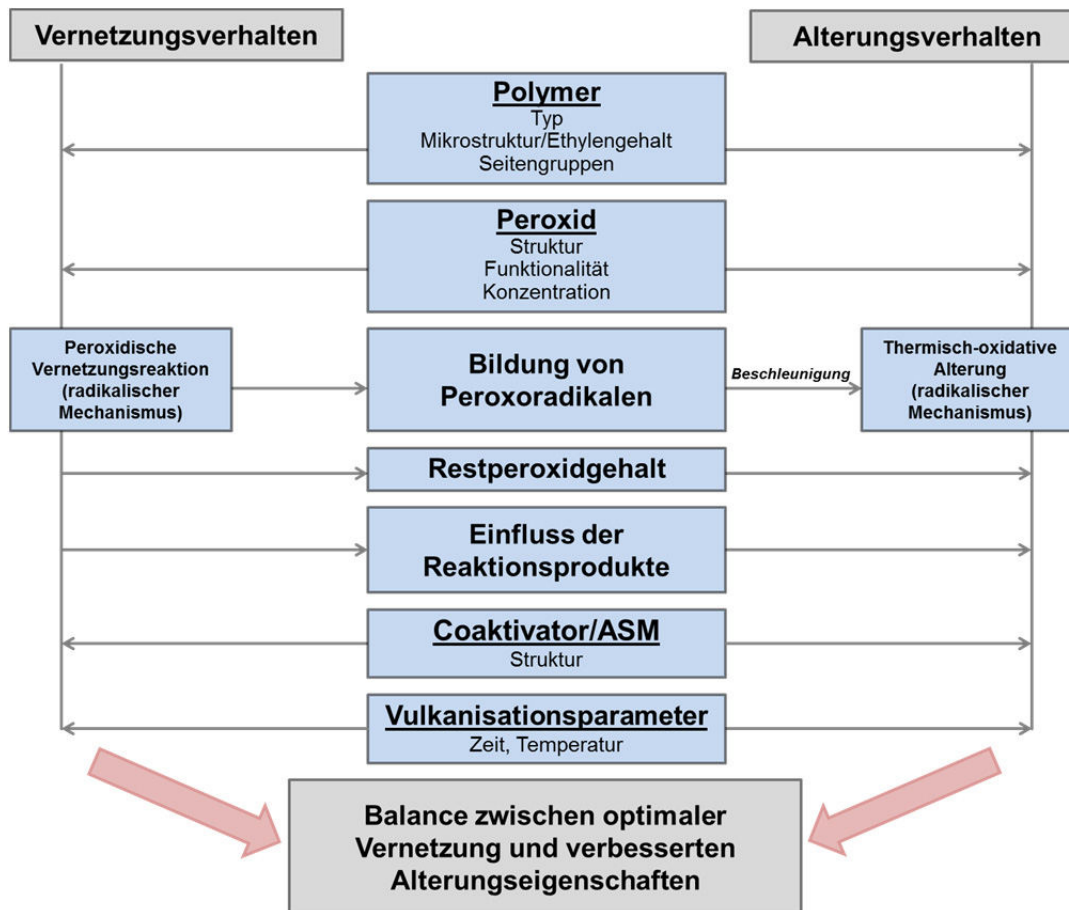


Abbildung 2-1: Lösungsansatz der Arbeit

In dieser Abbildung wird die Konkurrenzsituation zwischen der Vernetzungs- und der Alterungsreaktion deutlich. Daher stellt die Untersuchung der gezeigten Einflussfaktoren die Grundlage dieser Arbeit dar.

Unter methodischen Aspekten sind in Verbindung mit Alterungsuntersuchungen grundsätzlich werkstoffliche und verarbeitungstechnische Parameter zu beachten. Bei den Polymeren sollen die technisch relevanten EP(D)M-Kautschuke in Modellsystemen unter systematischer Variation der für das Alterungsverhalten und für die Reaktivität gegenüber Peroxiden relevanten Parameter eingesetzt werden. Es soll der Einfluss unterschiedlicher Peroxide, die gemäß Zersetzungstemperatur, Funktionalität sowie der chemischen Struktur ausgewählt wurden, auf das Alterungsverhalten untersucht werden. Neben dem Einsatz von reinen Kautschuk-Peroxid-Systemen sollen auch Modellmischungen mit verschiedenen Coaktivatoren, die zu unterschiedlichen Netzknottenstrukturen führen, betrachtet werden. Es sollen Untersuchungen mit Coaktivatoren wie z. B. Triallylisocyanurat

(TAIC) und einem funktionalisierten Organosiloxan (XP= Experimentalproduct) erfolgen und geprüft werden, ob der für die Alterung schädliche Restgehalt an Peroxid verringert und damit die Alterung reduziert werden kann. In diesem Zusammenhang werden systematische Änderungen des Peroxid/Coaktivator-Verhältnisses betrachtet. Weiterhin sollen Vergleichsuntersuchungen mit dem Coaktivator TAC durchgeführt werden.

Unter verarbeitungsrelevanten Aspekten wird vor allem die Vulkanisationszeit, aber auch die Vulkanisationstemperatur variiert, um den Restgehalt an Peroxid gezielt einzustellen. Der Vernetzungsgrad bzw. die Vernetzungsdichte und die -effizienz (generierte Anzahl Netzknoten pro Peroxid-Molekül) sollen in Abhängigkeit der Vulkanisationsbedingungen und der Polymer / Peroxid-Kombination durch Messungen des Drehmomentmaximums im Rheometer, durch Gleichgewichtsquellungsmessungen sowie durch NMR-Relaxationszeitmessungen charakterisiert werden.

Der Restgehalt an unzersetztem Peroxid soll mittels titrimetrischer Analyse, durch die Bestimmung der Reaktionsenthalpie mittels DSC sowie durch Extraktion in Kombination mit neu zu entwickelnden flüssigchromatographischen Methoden ermittelt werden. Neben der Bestimmung des Restgehaltes an Peroxid soll auch überprüft werden, ob ein Restgehalt an Coaktivator vorliegt und ob dieser einen Einfluss auf die Alterung hat. Die Analysemethoden zur Peroxidrestgehaltbestimmung sollen weiterhin hinsichtlich ihres Leistungsvermögens, der Reproduzierbarkeit, Präzision und Richtigkeit optimiert und validiert werden.

Für die Charakterisierung des Alterungsmechanismus sollen die physikalisch-mechanischen Daten und die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen zur Alterung korreliert werden. Dazu sollen einerseits Proben mit einer hohen Konzentration von Restperoxid (t_{50}) hergestellt werden, andererseits Proben mit einer Vulkanisationszeit von $t_{90+30'}$, um den Alterungseffekt vom Restperoxidgehalt zu trennen. Ebenso sollen Untersuchungen anhand weiterer praxisrelevanter Vulkanisationszeiten zwischen t_{85} und t_{100} durchgeführt werden. Die oxidative Alterung der genannten Systeme und deren Charakterisierung soll temperaturabhängig in reiner Sauerstoffatmosphäre in der Chemilumineszenz [11, 12] mit Ermittlung von OIT-Werten (Oxygene Induction Time) und kinetischer Daten (u. a. Geschwindigkeitskonstanten) erfolgen. Begleitend sollen Oxidationsreaktionen an den Polymerketten mittels der ATR-FT-IR Spektroskopie untersucht sowie zur Erfassung der Werkstoffveränderung (Nachvernetzungs Vorgänge bzw. Kettenabbau) die Gleichgewichtsquellung und die NMR-Relaxationszeit-Messmethode eingesetzt werden. An ausgewählten Systemen sollen die Auswirkungen von Alterungsvorgängen in Verbindung mit Umluftwärmeschränk-Lagerungen auf das mechanische Verhalten mit den physikalischen Prüfmethode Zugversuch und Druckverformungsrest im Vergleich zu den NMR- und Chemilumineszenzerggebnissen überprüft werden. Vergleichsmessungen sollen mit einer Alterung unter Stickstoff durchgeführt werden. Bei allen Variationen soll die Charakterisierung des Reaktionsmechanismus der Alterung als Hauptaspekt verfolgt werden.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsprodukte der Peroxide auf die oxidative Alterung in Verbindung mit Temperprozessen sollen unter Variation des Peroxid-Typs und der Temperprozessparametern durchgeführt werden. Für die Analysen sollen originäre, getemperte und extrahierte Vulkanisate in Alterungsuntersuchungen eingesetzt werden, wobei die Art der Zersetzungsprodukte sowie der Gehalt an Peroxid-Reaktionsprodukten

und oxidativen Abbauprodukten niedermolekularer Art mittels Extraktion und chromatographischer Methoden (GC-MS bzw. HS-GC-MS) ermittelt werden soll. Für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Abhängigkeit des Temperprozesses soll einerseits die Chemilumineszenz eingesetzt werden, andererseits die Lagerung im Umluftwärmeschrank in Kombination mit mechanisch-physikalischen Messungen.

Mit Hilfe dieser grundsätzlichen und systematischen Lösungsansätze soll es ermöglicht werden, ein prinzipielles Verständnis für die Vernetzungs- und Alterungsprozesse peroxidisch vernetzter Elastomere zu erlangen und damit für die Produktion solcher elastomerer Bauteile eine Balance zwischen optimaler Vernetzung und verbessertem Alterungsverhalten zu finden.

3 Stand des Wissens

3.1 Allgemeine Definition von Kautschuk und Elastomeren

Aus historischer Sicht wurde mit dem Begriff Kautschuk zunächst nur Naturkautschuk bezeichnet. Dies hat sich seit dem ersten Patent über Synthetikautschuk im Jahre 1909 von F. Hofmann deutlich geändert.

Der Begriff Kautschuk ist nach DIN 53501 definiert und bezeichnet ein unvernetztes, aber vernetzbares (vulkanisierbares) Polymer mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und in gewissen Grenzen in anschließenden Temperaturbereichen [1]. Die Glasübergangstemperatur von Kautschuken liegt unterhalb von 0°C.

Der Begriff Vernetzung bezeichnet den Prozess der Umwandlung von Kautschuk zu einem Elastomer (Gummi) unter der Ausbildung eines dreidimensionalen, makroskopischen Netzwerkes. Neben der chemischen Vernetzungsreaktion wird dieses Verfahren auch als Vulkanisation bezeichnet. Die Art der Reaktion ist abhängig vom Vernetzungssystem, das einen großen Einfluss auf die Reaktionskinetik (u. a. Inkubationszeit und Vernetzungsgeschwindigkeit), die Netzstellen (Vernetzungsdichte) sowie die physikalischen (u. a. Spannungs-Dehnungs-Verhalten und dynamische Eigenschaften) und chemischen (u. a. chemische und thermische und oxidative Stabilität) Eigenschaften ausübt. Die Vulkanisation mit einem Schwefel-Beschleuniger-System und die Vernetzung mit Peroxiden haben die größte Bedeutung und werden daher in den Kapiteln 3.5.2 und 3.5.3 näher erläutert. Weiterhin lassen sich Kautschuke auch mittels energiereicher Strahlung oder reaktiven Harzen vernetzen.

Elastomere oder auch als Vulkanisate bezeichnet, zeichnen sich über einen weiten Temperaturbereich durch elastische Eigenschaften aus, denn durch die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Polymerketten im Elastomer wird das Abgleiten der Ketten (viskoses Fließen) unterbunden. Bei niedrigen Temperaturen (unterhalb des T_g) weisen Elastomere ein glasartiges (energieelastisches) Verhalten auf, bei höheren Temperaturen verhalten sie sich gummielastisch (entropieelastisch). Die Gebrauchstemperatur der Elastomere liegt somit oberhalb des Glasübergangspunktes T_g , im Gegensatz zu Thermoplasten, deren Gebrauchstemperatur unterhalb des T_g liegt [1, 13].

Elastomere sind resultierend aus der hohen Kettenbeweglichkeit und der stabilen Vernetzung elastisch und formstabil. Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung im System und daher ist die Knäuelformation eines Polymers besonders günstig. Wird ein Elastomer mit geringer Kraft gedehnt, so müssen sich die Molekülketten ordnen und den entropiereichen Zustand verlassen. Dieser Zustand ist aus Sicht der Thermodynamik ungünstig. Beim Entspannen tritt dann der gegenteilige Prozess ein, die Molekülketten kehren nach der Entlastung in die ungeordnete Ausgangsposition zurück. Dieses Verhalten wird beruhend auf den Grundsätzen der Thermodynamik (2. Hauptsatz) und unter der Annahme, dass bei der Konformationsänderung keine Energiebeiträge auftreten ($\Delta H = 0$), durch die nachfolgende Beziehung beschrieben:

$$F \cdot \Delta l = -T \cdot \Delta S_m \quad (3.1)$$

mit

F = Deformationskraft

Δl = Auslenkung

T = Temperatur / K

ΔS_m = Entropieänderung

Mittels der Entropieelastizität (Gummielastizität) lässt sich das Hauptmerkmal der Elastomere, die hohe Rückstellkraft nach Deformation, erklären [1, 13].

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kautschuken und Elastomeren, vor allem die thermische, oxidative und chemische Stabilität sowie die Medienbeständigkeit, hängen maßgeblich vom chemischen Aufbau der Polymerketten, der Mikrostruktur (Konstitution, Konfiguration, Konformation) sowie von der Struktur des gebildeten Netzwerkes ab. Die in dieser Arbeit eingesetzten Polymere mit einer gesättigten Hauptkette zeichnen sich durch eine gute Witterungs- und Alterungsstabilität aus. Anhand der in Tabelle 3-1 genannten Bindungsenergien wird deutlich, dass Fluor- und Silikonelastomere die höchste thermische Stabilität und schwefelvernetzte Elastomere (Polysulfid-Netzwerk) die geringste thermische Stabilität aufweisen. Die Ausbildung einer C-C-Verknüpfung, wie es bei der peroxidischen Vernetzung erfolgt, führt zu einer höheren Stabilität als die C-S-C-Verknüpfung der Schwefelvernetzung [13].

Tabelle 3-1: Bindungsenergien von Elastomeren [1, 14]

Chemischer Aufbau	Bindungsenergie kJ/mol
-CH ₂ -CF ₂ -	400
-Si-O-	370
-CH ₂ -CH ₂ -	320
-C-S-S-C	290
-S _x - (x > 2)	< 268

Die Eigenschaften technisch genutzter Elastomere werden neben der Struktur des Polymers, der Art der Vernetzung und daraus resultierend aus dem Vernetzungssystem sowie den übrigen Rezepturbestandteilen wie Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien und weitere Additive bestimmt.

3.2 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

3.2.1 Synthese von EPDM

EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuk) bezeichnet ein Copolymer aus Ethylen und Propylen-einheiten und EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) ist ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und einem nicht konjugierten Dien (Terkomponente).

Die Herstellung des Synthesekautschuks EPDM begann 1963 und erfolgt aus den Monomeren Ethylen und Propylen. Beide Monomere werden durch Cracken aus Erdgas oder Rohbenzin gewonnen, die Termonomere werden durch chemische Synthese hergestellt. Erst durch die Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren konnte die technische Herstellung des amorphen Copolymers ermöglicht werden. So geht die Produktion von EPM auf das Jahr 1961 zurück [13, 15].

Die Herstellung des Copolymers EPM und des Terpolymers EPDM erfolgt durch koordinative anionische Polymerisation der Monomere Ethylen, Propylen und für die Produktion von EPDM durch die Zugabe eines Termonomers in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase. Die folgende Abbildung erläutert den Reaktionsmechanismus:

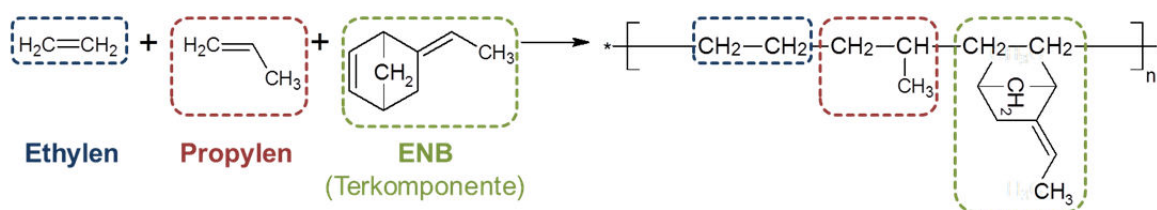


Abbildung 3-1: Herstellung von EPDM

Die für die Herstellung überwiegend homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren reagieren auf der Grundlage von zwei Komponenten, eine Halogenverbindung der Übergangsmetalle wie TiCl₄, VCl₄ oder VOCl₃ sowie eine Alkylkomponente wie Mono- oder Diethylaluminiumchlorid (EtAlCl₂, Et₂AlCl). Die Kombination von VOCl₃ + Et₂AlCl ist die Gebräuchlichste [16, 17].

Durch die Verwendung von homogenen Katalysatoren können amorphe Polymere mit einer statistischen Verteilung der Ethylen- und Propyleneinheiten hergestellt werden. Aufgrund der leichten Desaktivierung der Ziegler-Natta-Katalysatoren müssen die Monomere und das Lösungsmittel eine hohe Reinheit aufweisen.

Ethylen und Propylen neigen zur Bildung von Sequenzen, wobei die Ethylensequenzen kristallisieren. Daher liegen bei EPDM-Typen mit einem Ethylengehalt größer 55 Gew. % kristalline Bereiche vor. Um EPDM mit einem Ethylenanteil von 50 Gew. % herzustellen benötigt man daher einen hohen Überschuss an Propylen. Auch die Tatsache, dass Ethylen als Gas eingeleitet wird, kann die Bildung von Sequenzen nicht vollkommen verhindern. Daher wurden die Katalysatortechniken weiterentwickelt, um Polymere mit einer konstanten Monomerverteilung zu produzieren [13, 16, 17].

Mit heterogenen Katalysatorsystemen erfolgt die Bildung von kristallinen Polymeren mit längeren Ethylen- und Propylensequenzen, die das Kälteverhalten negativ beeinflussen. Ebenso wurden Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocen-Verbindungen entwickelt. Die so hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine gleichmäßigere Verteilung der Monomereinheiten [18], eine engere Molmassenverteilung und mehr Langkettenverzweigungen [19] aus.

Der in dieser Arbeit verwendete EPDM mit VNB (5-Vinyliden-2-Norbornen) als Dien-Komponente beruht auf einer Postmetallocen-Katalysator-Technologie, der sogenannten Keltan ACE™ -Technik (Advanced Catalysis Elastomers)¹.

Der Einbau von VNB in kommerzielle EPDM-Typen mittels klassischer Ziegler-Natta oder Metallocen-Katalysatorsystemen ist nur begrenzt möglich (< 1 Gew. %). Die Anwendung der Keltan ACE™ -Technik führt zu einem Einbau von größeren VNB-Anteilen (> 1 Gew. %) in die Polymerketten [20 - 23]. Die Katalysator-Technologie beruht auf einem Komplex aus einem Amidin und einem Metall der 4. Gruppe. Weiterhin ist eine Aluminiumoxanverbindung für die Aktivierung an der Reaktion beteiligt. In der Gasphase oder in inerten Kohlenwasserstofflösungsmittele wird das Katalysatorsystem mit den Monomeren bei Temperaturen von 20 - 250°C in Kontakt gebracht [24 - 26].

Durch diese Technik können die negativen Umweltauswirkungen bei der standardmäßigen EPDM-Herstellung signifikant reduziert werden, ebenso kann die Gelbildung oder ungewollte Polymerverzweigung verhindert werden. Laut Hersteller kann somit eine deutlich erhöhte Effizienz der Peroxidvernetzung erreicht werden. Weiterhin erschließen sich dadurch neue Möglichkeiten zur kostengünstigen Compoundierung, da der Anwender die Peroxidmenge reduzieren oder den VNB-Gehalt erhöhen können, ohne die Materialeigenschaften maßgeblich zu beeinträchtigen. Die Reduzierung der Peroxidkonzentration führt weiterhin zu anwendungstechnischen Vorteilen, wie eine verringerte Neigung zum Ausblühen, verbesserte Geruchs- und Geschmacksneutralität sowie optimierte elektrische Eigenschaften und höhere Wärmeformbeständigkeit. Ein weiterer Produktvorteil ist die sichere Verarbeitbarkeit der Compounds ohne vorzeitiges Anvulkanisieren. Zudem ermöglicht der Prozess die Herstellung neuer Kautschuke, wie beispielsweise ölverstrecktem EPDM und EPDM mit hohem Molekulargewicht [20, 27, 28].

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von EPDM ist nach wie vor die Lösungspolymerisation. Diese erfolgt in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Pentan oder Hexan) bei Temperaturen von 30° - 60°C in Rührkaskaden. Die Monomere Propylen, im Überschuss aufgrund von Reaktivitätsunterschieden, Ethylen und die Dien-Komponente werden kontinuierlich zudosiert und der Katalysator als verdünnte Lösung zugegeben. Bei dieser Reaktion tritt eine hohe Wärmerwicklung (2500 kJ/kg Polymer) auf, daher ist eine effiziente Kühlung notwendig. Die Polymerisationsreaktion wird nach einem Umsatz von 8 - 10 % durch Zugabe von Wasser oder Carbonsäuren abgebrochen, da das gebildete Copolymer in Hexan löslich ist und es sonst zur Bildung hoher Viskositäten kommt. Anschließend werden die Katalysatorreste zur Vermeidung von Nebenreaktionen ausgewaschen, Lösungsmittel und Restmonomere mittels Wasserdampfdestillation entfernt und das Polymer abgetrennt und zu Ballen verpresst.

Die Regelung der Molmasse erfolgt über die Katalysatormenge und weitere Regler. Für die Herstellung von ölverstreckten Kautschuken werden paraffinische oder naphthenische Öle vor der Wasserdampfdestillation zugegeben [13, 17].

Die Suspensionspolymerisation wird in flüssigem Propylen (Suspensionsmittel) durchgeführt, wobei Ethylen, die mögliche Dien-Komponente und der Katalysator kontinuierlich

¹ Lanxess Elastomers B. V.

zudosiert werden. Bei diesem Verfahren ist das gebildete Copolymer nicht in Propylen löslich und fällt daher als Suspension aus. Mittels der Suspensionspolymerisation können Umsätze bis zu 30 % erzielt werden. Die Regelung der Molmassen, die hier deutlich höher ist, erfolgt durch den Zusatz von Wasser (Hybrid-Übertragung) [13, 17].

Bei der Gasphasenpolymerisation werden Ethylen, Propylen und die Dien-Komponente kontinuierlich einem Wirbelschicht-Reaktor zugeführt, wohingegen der Katalysator direkt in das Fluid-Bed gegeben wird. Aufgrund der gasförmigen Monomere werden die Polymerpartikel fluidisiert und die Polymerisationswärme kann somit abgeführt werden [13, 29].

3.2.2 Eigenschaften von EPDM

Die Eigenschaften von EP(D)M werden maßgeblich durch die Anordnung und die Sequenzlänge der Monomere, die Art und den Gehalt des Termonomers, die Molmasse und deren Verteilung sowie durch Langkettenverzweigungen bestimmt. Die Anordnung der Monomere und die Sequenzlänge sind abhängig vom Katalysatorsystem und den Polymerisationsbedingungen [13].

Die Kristallisation von Polyethylen kann durch den Einbau von Propyleneinheiten gestört werden. Dies führt zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes und damit zu einer Anwendung des Materials im Kautschukbereich.

Die handelsüblichen EPDM-Typen weisen 45 - 75 Gew. % Ethylen auf. Bis zu 55 Gew. % Ethylen sind die EPDM-Typen amorph, die Monomereinheiten statistisch verteilt und die Glasübergangstemperatur liegt zwischen -50° und -60°C [13]. Mit steigendem Ethylengehalt enthalten die Polymere längere Ethylensegmente und sind teilkristallin (55 - 65 Gew. %). Bei einem Ethylengehalt von 65 - 75 Gew. % enthalten die Polymere einen hohen Anteil an kristallinen Bereichen und werden als Sequenztypen bezeichnet. Die teilkristallinen Bereiche bilden eine thermisch reversible, physikalische Vernetzung, die den Materialien auch ohne chemische Vernetzung eine hohe mechanische Festigkeit verleiht. Diese ist allerdings bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes nicht mehr vorhanden [30].

Die Molmassen der praxisrelevanten EPDM-Typen liegen zwischen 100.000 und 600.000 und die Werte der Mooneyviskosität betragen zwischen 25 und 120 Mooney-Einheiten (ML1+4 125°C). Niedrigviskose Polymere lassen sich gut verarbeiten, dagegen werden EPDM-Typen mit sehr hohen Molmassen mit naphthenischem oder paraffinischem Öl verstreckt, um eine bessere Verarbeitbarkeit zu erzielen [13, 30].

Die Eigenschaften und die Vernetzungswirksamkeit von EP(D)M werden sowohl über das Ethylen-Propylen-Verhältnis gesteuert sowie im Falle des EPDMs über den Typ und den Anteil der Dien-Komponente. Die Doppelbindungen der Termonomere weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf. Eine Doppelbindung soll bevorzugt mit dem Katalysatorsystem reagieren und in die Kette eingebaut werden, während die zweite inaktiv in der Seitengruppe bestehen bleibt. Weiterhin soll das Termonomer statistisch in die Kette eingebaut werden und es darf keinen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität darstellen [13]. Der Einbau einer Dien-Komponente führt zu einer deutlichen Verbesserung der Vernetzungswirksamkeit. Dikland zeigte, dass die Vernetzungswirksamkeit eines Peroxids eine lineare Funktion des Dien-Gehaltes ist [31]. In den handelsüblichen EPDM-Typen werden

standardmäßig vier Diene eingesetzt: Ethyliden-2-Norbornen (ENB), 5-Vinyliden-2-Norbornen (VNB), Dicyclopentadien (DCPD), 1,4-Hexadien (HD). Abbildung 3-2 zeigt die strukturellen Unterschiede der Diene.

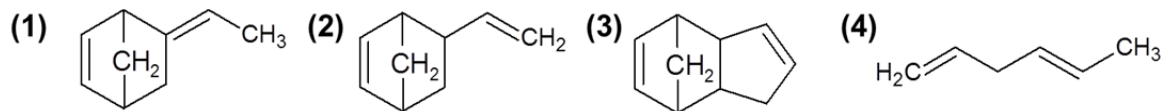


Abbildung 3-2: Strukturformeln der Dien-Komponenten: (1) ENB, (2) VNB, (3) DCPD, (4) HD

Baldwin et al. untersuchten etwa zehn Diene und zeigten, dass das 5-Vinyliden-2-Norbornen das für die Vernetzung effektivste Dien ist [32]. Keller konnte dieses Ergebnis bestätigen [33]. Die Anwendung von VNB ist noch nicht so stark verbreitet wie die von ENB, da, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, die Einarbeitung hoher VNB-Gehalte bis vor einigen Jahre als schwierig galt. Jedoch zeichnet sich VNB gegenüber ENB und DCPD durch eine deutlich höhere Reaktivität aus, die wiederum zu einer deutlich erhöhten Effizienz der Vernetzungsreaktion führt. Der Einsatz von 1,4-Hexadien führt nicht zu einer effektiven Vernetzung. Die Diene ENB und DCPD gelten aus anwendungstechnischen Aspekten als die wichtigsten Dien-Komponenten, da sich große Anteile in handelsübliche EPDM-Typen einbauen lassen, die wiederum zu guten Werten in der Vernetzungseffizienz führen. Van Duin und Dikland haben gezeigt, dass die Vernetzungswirksamkeit der Dien-Komponenten in Kombination mit Peroxiden in der folgenden Reihenfolge abnimmt: VNB > ENB ~ DCPD > HD [34].

Abbildung 3-2 verdeutlicht zudem den strukturellen Unterschied zwischen den Dien-Komponenten. Es ist erkennbar, dass ENB eine interne und VNB eine endständige (terminale) Doppelbindung besitzt. Bei Betrachtung des Einflusses der sterischen Effekte auf die Addition von Alkylradikalen an alkylsubstituierte Doppelbindungen (ungesättigter Anteil) zeigt sich eine verringerte Reaktionsfreudigkeit des Methylradikals in Bezug auf die Addition an die Doppelbindung bei einer zunehmenden Substitution des ungesättigten Anteils. Das bedeutet, je geringer die Anzahl der β -Alkylsubstituenten des ungesättigten Anteils ist, desto schneller ist die Additions geschwindigkeit und desto höher ist die Reaktivität. Somit ist die endständige Doppelbindung (VNB) reaktionsfreudiger als die interne (z. B. ENB). Die Reaktionsfreudigkeit eines 1-Butylen (endständige Doppelbindung) nimmt zu einem cis-2-Butylen (interne Doppelbindung) deutlich ab [34]. Nach der Addition des EPDM-Radikals an die Dien-Komponente bildet ENB ein stabileres tertiäres ($R_3C\bullet$) Radikal, wohingegen VNB ein sekundäres ($R_2CH\bullet$) Radikal bildet (Radikalstabilität: $R_3C\bullet > R_2CH\bullet$). Somit ist die Wasserstoff-Abstraktion in Allyl-Stellung des VNBs erleichtert, wodurch die Reaktivität weiter erhöht wird. Die Art des ausgebildeten Radikals kann auch die leichten Unterschiede zwischen der Effizienz von ENB und DCPD erklären. Das Dien DCPD bildet ebenso ein sekundäres Radikal aus und könnte somit zu einer leicht erhöhten Vernetzungsdichte von DCPD im Vergleich zu ENB (tertiäres Radikal) führen. Die Literatur weist jedoch darauf hin, dass der Einfluss dieses Effektes auf die Effizienz der Dien-Komponente gering ist. Dagegen ist die Anzahl der Substituenten (sterische Hinderung) der entscheidende Faktor für die Reaktivität und die Effizienz der Vernetzung [35]. Auf-

grund der Freisetzung von Ringdeformationsenergie ist die Reaktionsfreudigkeit einer ungesättigten Bindung in einer zyklischen Struktur (z. B. beim DCPD) höher als die Reaktivität einer ungesättigten Bindung in einer linearen Struktur. Weiterhin konnte keine direkte Korrelation zwischen der Anzahl der Allyl-Wasserstoff-Atome und der Reaktivität der unterschiedlichen Diene bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion auf die Vernetzungswirksamkeit gezeigt werden [34]. Tabelle 3-2 zeigt die wichtigsten strukturellen Unterschiede der in dieser Arbeit verwendeten Termonomere.

Tabelle 3-2: Vergleich ausgewählter Dien-Komponenten im Hinblick auf deren Strukturcharakteristik der Ungesättigtheit [34]

Dien-Komponente	Art der Doppelbindung	Anzahl der β -Substituenten	Typ des Alkyl-Radikals	Art der Struktur	Anzahl der allylständigen H-Atome ²
VNB	endständig	2	sekundär	linear	1
ENB	intern	3	tertiär	zyklisch	5
DCPD	intern	3	sekundär	zyklisch	3

Der Dien-Gehalt handelsüblicher Produkte liegt zwischen 0 und 12 Gew. %, entsprechend einem Anteil von 3 bis 16 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome [13]. Eine Erhöhung des Dien-Gehaltes führt zu erhöhten Vernetzungsgeschwindigkeiten und Vernetzungsdichten und somit zu Veränderungen in den mechanischen und elastischen Eigenschaften. Diese äußern sich durch erniedrigte Werte der Bruchdehnung und des Druckverformungsrestes sowie durch erhöhte Spannungswerte.

EPM weist keine Dien-Komponente und somit keine Doppelbindung auf, einzig eine Kette aus Ethylen- und Propyleneinheiten. Daher kann EPM nur peroxidisch vernetzt werden, wohingegen der Einbau eines nicht konjugierten Diens ein EPDM ergibt, welches dann sowohl mit Peroxiden als auch mit Schwefel und Beschleunigern vernetzt werden kann. Die in der Propylen-Einheit vorhandene Methylgruppe führt zu einer Verstärkung/Erhöhung des β -Zerfalls (Kettenspaltungsreaktion), der in Abbildung 3-3 dargestellt ist.

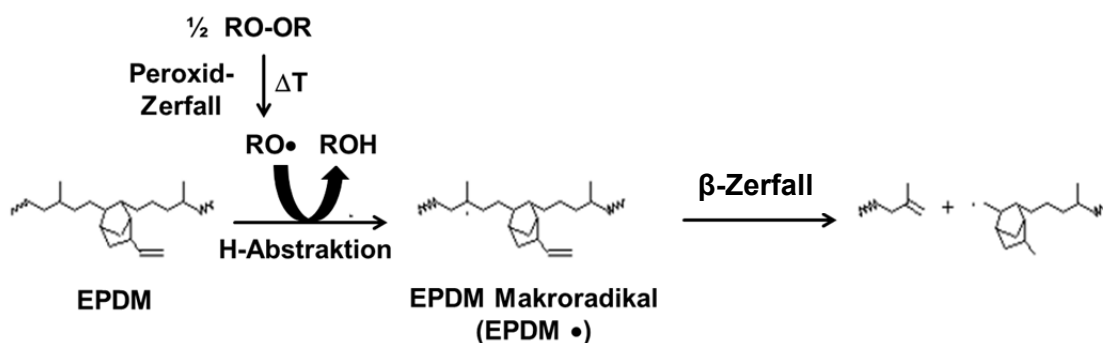


Abbildung 3-3: Reaktionsmechanismus des β -Zerfalls von VNB-EPDM [36]

² Keine Berücksichtigung der Brücken-Wasserstoffatome.

Dieser β -Zerfall steht in Konkurrenz zur Vernetzungsreaktion. Dadurch liegt weniger Propylen für eine Vernetzungsreaktion vor und es resultieren geringere Vernetzungsdichten bei Elastomeren basierend auf amorphen Polymeren als bei Elastomeren basierend auf teilkristallinen Polymeren.

Der strukturelle Aufbau sowie die Vernetzungsreaktion sind für die Eigenschaften der Vulkanisate verantwortlich. Beim EPDM befindet sich die Doppelbindung in der Seitenkette, somit liegt eine gesättigte Hauptkette vor. Daraus ergibt sich eine ausgezeichnete Sauerstoff-, Ozon-, Witterungs- und UV-Beständigkeit. Weiterhin sind die Produkte resistent gegen Hitze, Dampf, Wasser, Laugen, verdünnte Säuren und andere Chemikalien. EPDM-Vulkanisate weisen eine deutlich bessere Alterungs- und Wärmebeständigkeit als SBR- oder NR-Vulkanisate auf. Da EP(D)M-Vulkanisate unpolar sind, weisen sie allerdings keine gute Quellbeständigkeit in aliphatischen, aromatischen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen auf.

Mit Schwefel vernetzte Vulkanisate liefern Produkte mit ausgezeichneten mechanischen und dynamischen Eigenschaften, die sich jedoch bei einer Erhöhung der Temperatur und dem damit verbundenen thermischen Abbau der sulfidischen Querverbindungen deutlich verschlechtern. Somit weisen diese Vulkanisate keine gute Wärmebeständigkeit auf. Produkte, denen eine peroxidische Vernetzungsreaktion zugrunde liegt, liefern stabile Querverbindungen in einem sehr breiten Temperaturbereich, jedoch sind die dynamischen Eigenschaften schlechter im Vergleich zu den Schwefel-Vulkanisaten.

Artikel aus EP(D)M finden Anwendung, wenn thermo-oxidative Beständigkeit gefordert ist. Die Hauptanwendungsgebiete liegen im Schlauch- und Dichtungsbereich (Fensterdichtungen), bei Kabelisolationen und -ummantelungen, aber auch Schwimmbadauskleidungen werden aus EPDM hergestellt [30].

3.3 Hydrierter-Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR)

3.3.1 Synthese von HNBR

Im Jahr 1979 erfolgte die Einführung von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) als neue, besser medienresistente und hitzebeständige Kautschukklasse durch die Firma Bayer.

Die Herstellung von HNBR erfolgt durch die Hydrierung von NBR. Dessen Herstellung erfolgt über eine Emulsionspolymerisation von Acrylnitril und Butadien.

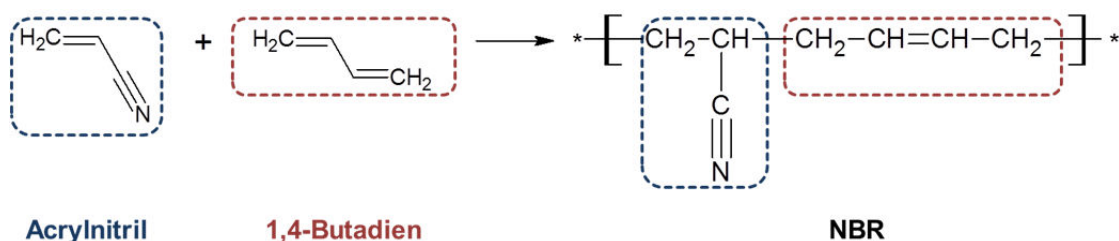


Abbildung 3-4: Reaktion von Acrylnitril und 1,4-Butadien zu NBR

Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wird in Chlorbenzol gelöst und durch Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung (Hydrierung) des Acrylnitril-Butadien-Kautschuks wird HNBR hergestellt. Dabei ist es wichtig, dass diese Reaktion selektiv abläuft, damit nicht die Nitril-Gruppe, sondern nur die C=C-Doppelbindung hydriert wird [1, 13]. Daher wird zur Hydrierung ein Wilkinson-Katalysator mit einem Rhodium-, Ruthenium-, Iridium oder Pyridin-Cobalt-Komplex verwendet [30]. Mittels dieser Katalysatoren erfolgt eine teilweise oder vollständige Hydrierung des NBR.

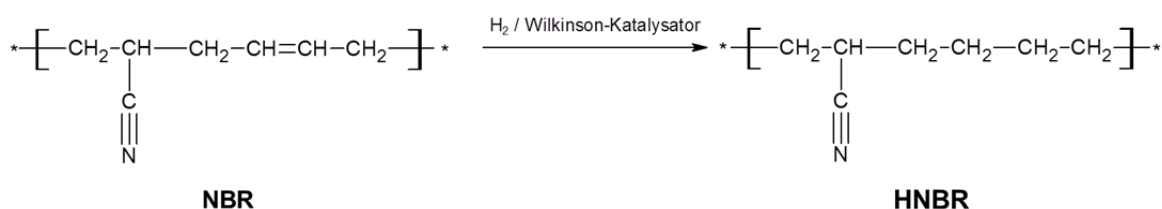


Abbildung 3-5: Hydrierung von NBR zu HNBR

Die Eigenschaften eines HNBR ergeben sich aus dem strukturellen Aufbau des nicht hydrierten NBR-Typs. Die Nitril-Gruppen führen zu einer sehr guten Ölbeständigkeit des HNBR, der Gehalt an Restdoppelbindungen beeinflusst das Vernetzungs- und Oxidationsverhalten, die Ethylgruppen prägen die Niedrigtemperatureigenschaften und die Polyethylen-Sequenzen sind die Ursache für eine Teilkristallinität [13].

3.3.2 Eigenschaften von HNBR

Je nach Grad der Hydrierung existieren verschiedene HNBR-Typen. Es wird unterschieden zwischen vollhydrierten Typen mit einem Restdoppelbindungsgehalt (RDB-Gehalt) < 0,9 % und teilhydrierten Typen, die einen Restdoppelbindungsgehalt von 1 - 10 % besitzen. Somit sind 90 bis 99,1 % der hydrierbaren C=C-Doppelbindungen des NBR hydriert. Vollhydrierte Typen können nur mit Peroxid vernetzt werden, wohingegen sich die teilhydrierten Typen sowohl mit Schwefel als auch peroxidisch vernetzen lassen [1].

Peroxidisch vernetzte HNBR-Vulkanisate weisen eine verbesserte Witterungs-, Ozon-, Sauerstoff-, Heißluft- und Medienbeständigkeit auf. Vollständig gesättigte HNBR-Typen besitzen sehr gute Zugfestigkeitswerte, eine gute Kälteflexibilität, eine gute Abriebbeständigkeit sowie ausgezeichnete mechanische Eigenschaften beim Einsatz unter hohen Temperaturen. Die Acrylnitril-Gruppen bewirken eine gute Öl- und Kraftstoffbeständigkeit, ebenso besitzen HNBR-Produkte eine gute Strahlungsbeständigkeit. Restdoppelbindungen ermöglichen schwefelvernetzte Vulkanisate, die bessere dynamische Eigenschaften aufweisen, jedoch eine deutlich geringere Beständigkeit gegen Ozon, Sauerstoff und andere Einflüsse besitzen [1, 13, 30].

Die unterschiedlichen HNBR-Typen besitzen ACN-Gehalte zwischen 21 und 49 %. Ebenso wie beim NBR nehmen die Öl- und Kraftstoffbeständigkeit sowie die Härte und die Dichte mit steigendem ACN-Gehalt zu, dagegen nehmen die Elastizität, die Kälteflexibilität, die Rückparallelizität und die Gasdurchlässigkeit der Vulkanisate ab [1, 13].

Die Anwendungsgebiete des hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuks befinden sich aufgrund der hohen Quell-, Wärmealterungs- und Abriebbeständigkeit in vielen unterschiedlichen Industriezweigen, z. B. in der Krafffahrzeug-Industrie für Kurbelwellen, statische Dichtungen und O-Ringe. Ebenso im Schiffbau, der Elektroindustrie sowie der Erdölexploration und Förderung sind HNBR-Produkte zu finden [1, 30].

3.4 Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA)

3.4.1 Synthese von EVA

Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA oder EVM) wurde im Jahr 1960 von der Firma Bayer entwickelt und zeichnet sich durch eine hervorragende Alterungs-, Wärme- und Ozonbeständigkeit aus.

Die radikalische Copolymerisation der Monomere Ethylen und Vinylacetat kann in Masse-, Lösungs- oder Emulsion ablaufen [37, 38]. Der Herstellungsprozess ist abhängig vom Vinylacetat-Gehalt im Polymer. Das Hochdruckverfahren wird in Masse durchgeführt und ergibt Copolymere mit geringen Vinylacetat-Anteilen [1, 30].

Das Niederdruckverfahren erfolgt in Emulsion und es können Polymere mit Vinylacetat-Anteilen von 55 - 100 % erzielt werden. Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate mit einem Vinylacetat-Anteil von vorzugsweise 30 - 80 % werden über das Mitteldruckverfahren in Lösung hergestellt. Der in dieser Arbeit verwendete EVA-Kautschuk wurde über das zuletzt genannte Mitteldruckverfahren produziert.

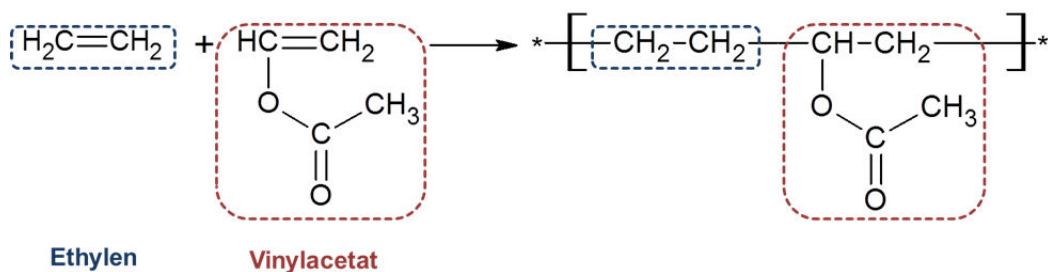


Abbildung 3-6: Reaktion von Ethylen und Vinylacetat zu EVA

Das Masse-Druck-Polyethylen-Verfahren führt zu Copolymeren mit geringen Vinylacetat-Anteilen [30]. Die Emulsionspolymerisation führt allerdings zu Produkten mit einem hohen Gelgehalt, die somit nicht als Kautschuke sondern als Bindemittel und Klebstoffe eingesetzt werden. Mittels der Reaktion in Lösung (Lösungsmittel: *tert.*Butanol) bei Druckwerten von 200 bis 500 bar können Kautschuk-Typen mit 40 bis 80 Gew. % Vinylacetat-Anteil gebildet werden.

3.4.2 Eigenschaften von EVA

Einerseits wird durch den statistischen Einbau von Vinylacetat in die Polyethylen-Kette die Kristallinität des Polyethylens gestört und somit erniedrigt. Daraus resultierend nimmt der

Schmelzpunkt ab und die Flexibilität bzw. die Beweglichkeit der Kettensegmente wird erhöht. Andererseits fungiert das einpolymerisierte Ethylen als eine Art Weichmacher für die Vinylacetat-Sequenzen [1, 13, 30, 37 - 39].

Die Unterteilung der Copolymere erfolgt in Abhängigkeit des Vinylacetat-Anteils (VA). Copolymere mit bis zu 30 Gew. % Vinylacetat entsprechen thermoplastischen Elastomeren, ein Vinylacetat-Anteil von 40 - 75 Gew. % führt zu amorphen Copolymeren mit Kautschukeigenschaften ($T_g < 0^\circ\text{C}$). Produkte mit einem Vinylacetat-Anteil oberhalb von 75 Gew. % werden als Bindemittel und Klebstoffe eingesetzt. Mit steigendem VA-Gehalt ($> 50\%$) steigt die Glasübergangstemperatur an und der Gel-Anteil nimmt zu. EVA zeichnet sich durch eine breite Molmassenverteilung und Kurzkettenverzweigungen aus [13].

EVA weist eine gesättigte Hauptkette auf und kann somit ausschließlich peroxidisch vernetzt werden. Die Vernetzungsgrade der erhaltenen Produkte sind jedoch niedrig, daher ist hier der Einsatz von Coaktivatoren, wie z. B. TAC, unbedingt erforderlich. Die Vulkanisate weisen bei hohen Temperaturen einen geringen Druckverformungsrest auf. Weiterhin führen sie zu halogenfreien, schwer entflammaren Produkten, die im Brandfall zu einer niedrigen Rauchgasdichte führen [13]. Sie zeichnen sich durch eine hohe Klebrigkeit, gute Ozon-, UV- und Witterungsbeständigkeit und eine bessere Heißluftbeständigkeit als Vulkanisate von EPDM oder Butylkautschuk aus. Die Wärmebeständigkeit der EVA-Vulkanisate wird nur noch von Silikon oder Fluor-Vulkanisaten übertroffen. Die polaren Vinylacetat-Gruppen führen zu einer guten Öl- und Heißwasserbeständigkeit sowie zu einer Flammwidrigkeit, aber auch zu einer Unbeständigkeit gegenüber Dampf, Säuren, Laugen und den meisten organischen Lösungsmitteln. Mit steigendem VA-Gehalt nimmt die Polarität zu, somit nimmt auch die Ölbeständigkeit und die Flammfestigkeit zu, die Kälteflexibilität nimmt dagegen ab [1, 37].

EVA findet Anwendung in Kabelummantelungen, da hier eine Flammwidrigkeit, aber keine Kälteflexibilität gefordert ist [40]. Ein weiteres Anwendungsgebiet findet sich in der Photovoltaiktechnik. Dort werden die Solarzellen in EVA eingebettet, während des Laminationsprozesses erfolgt das Aufschmelzen mit anschließender Vernetzung. Verursacht durch Kettenspaltungsreaktionen bei der radikalischen Vernetzung tritt eine starke Klebrigkeit auf, die zu einem dauerhaften Verbund der Solarmodule führt.

3.5 Vernetzung der Kautschuke

3.5.1 Netzwerke

Die Eigenschaften von Elastomeren werden durch die Art des gebildeten Netzwerkes charakterisiert. Die Netzknotendichte setzt sich aus zwei Parametern zusammen: der physikalischen Vernetzung, die die Verhakungen zwischen zwei Knoten, freie Enden, Verschlaufungen und die Länge der Netzbogen beschreibt und der chemischen Vernetzung, bei der stabile Netzknoten, beruhend auf chemischen Vernetzungsprozessen als kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten eingebaut werden. Abbildung 3-7 beschreibt den Vernetzungsprozess mit physikalischen und chemischen Vernetzungsstellen.

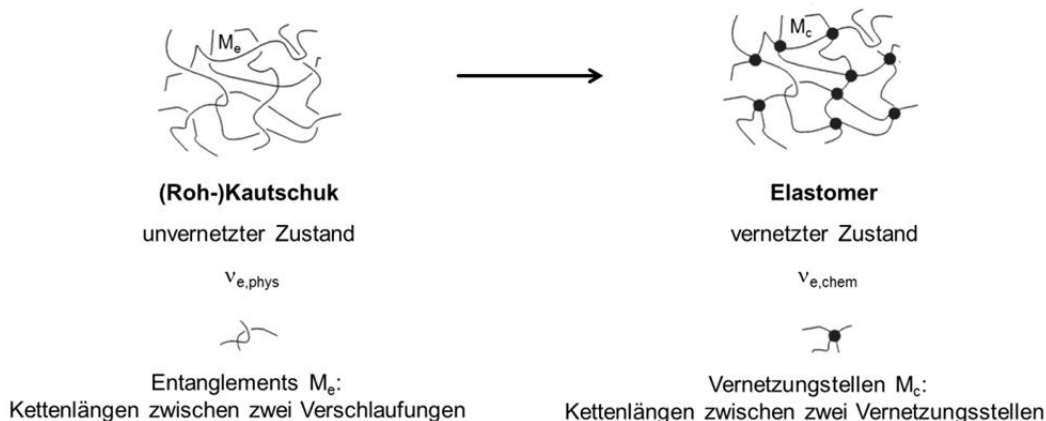


Abbildung 3-7: Physikalische und chemische Vernetzung [41]

Die Struktur des Netzwerkes kann über verschiedene Parameter beschrieben werden. Einer davon ist die Netzbogendichte v_e , die definiert ist als die Anzahl von Polymerketten zwischen zwei Netzknoten pro Volumeneinheit [42].

Dieser Zusammenhang muss berücksichtigt werden, um eine genaue Angabe der Vernetzungsdichte unter Berücksichtigung der Funktionalität der Vernetzungsstellen anzugeben. Die Netzknotendichte stellt den wichtigsten Parameter bezüglich der physikalischen Eigenschaften wie der Härte und der Zugfestigkeit des Netzwerkes dar. Die Netzknotenstruktur ist ein weiterer entscheidender Faktor für die Charakterisierung des Netzwerkes. Sie beschreibt die Zusammensetzung und die Art der Netzbrücken, ob es zur Bildung einer C-C-Bindung bei einer peroxidischen Vernetzung kam oder ob sich bei der Schwefelvulkanisation mono-, di- oder polysulfidische Brücken gebildet haben. Sie spielt u. a. in der Bruchmechanik und bei der Weiterreißfestigkeit eine Rolle. Die Summe aus der chemischen und der physikalischen Vernetzung beschreibt das reale Netzwerk und dessen elastisches Verhalten [43]:

$$v_e = v_{e,phys} + v_{e,chem} \quad (3.2)$$

mit

v_e = gesamte Vernetzungsdichte

$v_{e,phys}$ = physikalische Vernetzungsdichte durch Verhakungen

$v_{e,chem}$ = Vernetzungsdichte durch chemische Reaktion

Die Vulkanisat-Eigenschaften ändern sich stark mit der Vernetzungsdichte. Der Weiterreißwiderstand durchläuft bei geringen Vernetzungsdichten ein Maximum. Mit steigender Vernetzungsdichte nehmen der E-Modul, die Härte und die Elastizität zu, die Reißdehnung, die Hysterese, die Dämpfung, die Quellung, wie die bleibende Verformung ab. Das Kälteverhalten oder die Gasdurchlässigkeit ändern sich nur in geringem Ausmaß.

Abbildung 3-8 zeigt schematisch die Abhängigkeit ausgewählter Elastomer-Eigenschaften von der Vernetzungsdichte [13].

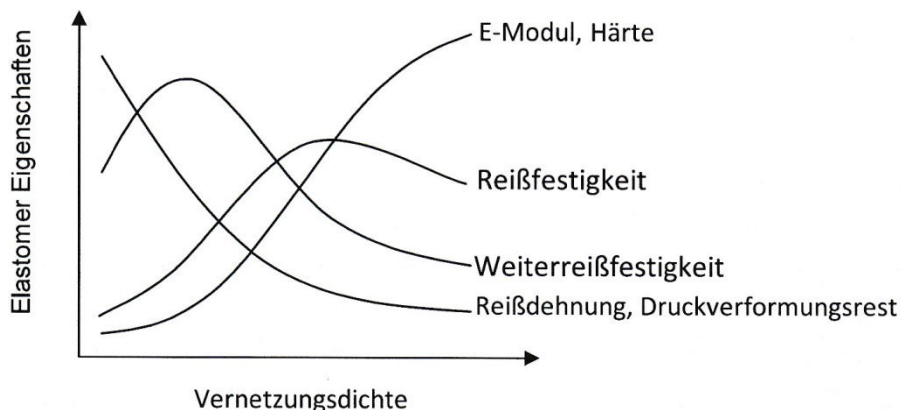


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf Elastomer-Eigenschaften [44]

Der Theorie der Gummielastizität (Deformationsgesetze) liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Rückstellkraft G eines Polymers gegenüber einer äußeren Verformung proportional zur Anzahl der Polymersegmente zwischen den Netzknoten ist [43, 45 - 48].

$$G \sim \nu_e \tag{3.3}$$

Der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion wird mittels der Vernetzungsisothermen (Schubkraft F gegen Vulkanisationszeit t) beschrieben (vergl. Abbildung 3-9) und kann in drei Phasen unterteilt werden.

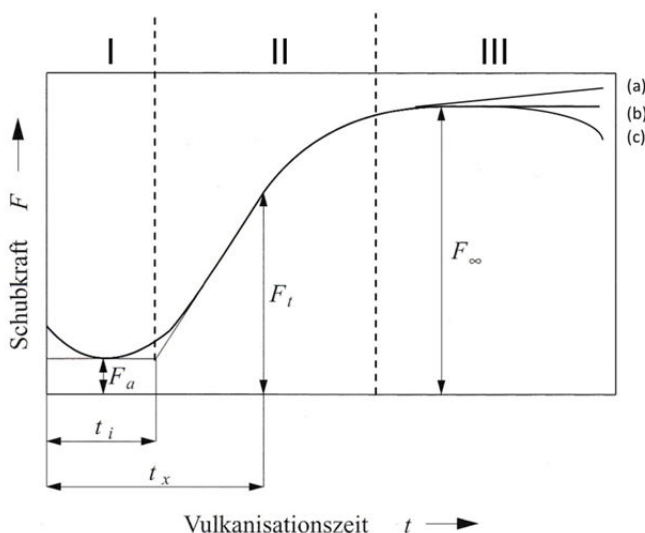


Abbildung 3-9: Verlauf einer Rheometerkurve zur Erläuterung der Abhängigkeit des Schubmoduls von der Reaktionszeit (t_i = Induktionszeit, t_x = Umsatzzeit)

In der ersten Phase (I) wird die Probe durch die Presswirkung und die Zunahme der Temperatur einer Verformung ausgesetzt und es zeigt sich ein Abfall des Drehmoments aufgrund des plastischen Fließverhaltens (Induktionsperiode bzw. Scorch-Phase). Der zweite

Abschnitt (II) stellt die eigentliche Vernetzungsreaktion, die Ausbildung des Netzwerkes dar (Vernetzungsperiode). Diese Vernetzung bewirkt eine Viskositätszunahme, die zum Anstieg des Drehmoments führt. Wird letztlich das Maximum erreicht, wird diese dritte Phase (III) als Nachheizperiode bezeichnet. Ab diesem Zeitpunkt bildet sich entweder ein Plateau aus (b) (konstanter Wert des Drehmoments) oder es tritt eine Reversion (c) (Umkehrung) auf, bei der die Vernetzungsbrücken durch thermische Umlagerungen wieder abgebaut werden. Dies tritt vorwiegend bei Schwefel-vernetzenden Systemen auf. Ein weiteres Ansteigen der Vulkanisationskurve, welches z. B. bei Chloropren-Kautschuk und hochvinylhaltigen SBR-Kautschuken beobachtet werden kann, wird als *marbling modulus* (a) bezeichnet. Dieser Effekt kann durch Umwandlungen von polysulfidischen in mono- oder disulfidische Vernetzungsstellen hervorgerufen werden [49, 50].

3.5.2 Schwefelvernetzung

Die Wurzeln der Schwefelvernetzung liegen im Jahr 1843, als der Erfinder Charles Goodyear sich dieses Verfahren patentieren ließ [51, 52]. Trotz aller Schwächen, zahlreicher Verbesserungsvorschläge und Ergänzungen (Zusatz von Beschleunigern, Aktivatoren, speziellen Metalloxiden, Verzögerern) blieb das von Goodyear entwickelte Grundkonzept der Vulkanisation über Schwefelbrücken unverändert. Die Reaktionsmechanismen sind bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Bei der Schwefelvernetzung werden die Polymere, die in ihren Haupt- oder Seitenketten Doppelbindungen enthalten müssen, durch Erhitzen mit elementarem Schwefel in Form von S_8 -Ringen in ein dreidimensionales Netzwerk überführt.

Schwefel allein ist ein sehr träges Vulkanisationsmittel. Auch große Einsatzmengen von Schwefel, hohe Temperaturen und lange Vernetzungszeiten würden zu einer unzureichenden Vernetzungseffizienz und zu Produkten mit geringen Festigkeits- und Alterungseigenschaften führen. Zur Steigerung der Reaktionskinetik, der Vernetzungsausbeute und -effizienz werden daher Schwefel-Beschleuniger-Systeme für die Vernetzung verwendet. Diese haben gegenüber anderen Systemen den großen Vorteil, dass durch den Einsatz unterschiedlicher Beschleuniger und deren Kombinationen die Verarbeitungsparameter und die Produkteigenschaften ausgeweitet werden können. Somit kann ein Kompromiss zwischen den genannten Eigenschaften und einer wirtschaftlich produktiven Vernetzungszeit geschaffen werden.

Das Verhältnis von Schwefel zu Beschleuniger sowie die übrigen Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Zeit haben einen großen Einfluss auf die Struktur der Schwefelbrücken. Es entstehen Netzstrukturen mit unterschiedlichen Anteilen an Mono-, Di- und Polysulfidgruppen. Dabei bilden sich zu Beginn der Vernetzung vorwiegend polysulfidische Netzstellen, die sich bei längerer Reaktionszeit oder gar Übervernetzung in Mono- und Disulfid-Netzstellen umwandeln [53]. Mit der Länge der Schwefelbrücken nehmen die Bindungsenergien ab (Tabelle 3-1) und daher weisen Netzwerke aus polysulfidischen Netzknoten eine geringere thermische Stabilität auf als Netzwerke, die überwiegend aus monosulfidischen Netzknoten bestehen. In der Praxis laufen Vulkanisationen aufgrund unter-

schiedlicher Bauteildicken anisotherm ab, wodurch in den Vulkanisaten unterschiedliche Schwefelstrukturen vorliegen.

Die Reaktionsmechanismen der beschleunigten Schwefelvernetzung sind Grundlage verschiedener Theorien. Bestätigt ist, dass Doppelbindungen im Polymer vorliegen müssen, die Vernetzungsreaktion jedoch unter Erhalt dieser Doppelbindungen abläuft. Die Einzelschritte der Reaktion sind nahezu ungeklärt. Für die Aktivierung des S_8 -Ringes sowie für die Knüpfung der C-S-Bindung in Allyl-Position werden ionische als auch radikalische Mechanismen vorgeschlagen [54].

Coran et al. [44, 55] haben postuliert, dass die Schwefelvernetzung durch einen aktiven Schwefel-Beschleuniger-Komplex eingeleitet wird. Als Angriffsstellen des Schwefel-Beschleuniger-Komplexes am Polymer sind die, den Doppelbindungen benachbarten Methylengruppen bevorzugt (Angriff des allylischen Protons; Abbildung 3-10). Das bedeutet, der Komplex substituiert ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom in Allyl-Stellung.

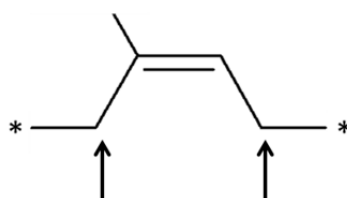


Abbildung 3-10: Angriffsstellen des Schwefels in Allyl-Position am Polymer

Die Vernetzungsreaktion erfolgt anschließend durch die Substitution eines Allyl-Wasserstoffatoms des Polymers. Somit bewirkt der aktive Schwefel-Beschleuniger-Komplex einerseits die Aktivierung der Allyl-Position, andererseits fungiert er als Schwefelüberträger.

Als Vulkanisationsbeschleuniger werden unter anderem Thiazole (2-Mercapto-benzothiazol), Sulfenamide (N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid), Dithiocarbamate, Xanthogenate oder Thiurame (Tetramethyl-/Tetrabenzylthiuramdisulfid) eingesetzt [13]. Weiterhin werden bei der Schwefelvernetzung verschiedene Aktivatoren wie Fettsäuren und Zinkoxid zugegeben. Der Einsatz von Zinkoxid erhöht deutlich die Vernetzungsdichte. Bei der Schwefelvernetzung werden in der Induktionsperiode die Schwefel-Beschleuniger-Komplexe, die sogenannten "pendant groups" (Vernetzungsvorstufen) gebildet.

Die Netzwerkdichte und die Struktur werden vom Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis bestimmt [56]. Tabelle 3-3 zeigt die Klassifizierung der Schwefel-Beschleuniger-Systeme.

Tabelle 3-3: Klassifizierung der Schwefelvernetzung (Zahlenangaben in phr); EV= efficient vulcanisation [13]

Vernetzungs-system	Konventionell	Semi-EV	EV
Schwefel	2,0 - 3,5	1,0 - 2,0	0,3 - 1,0
Beschleuniger	1,0 - 0,5	2,5 - 1,0	6,0 - 2,0

In konventionellen Schwefel-Beschleuniger-Systemen liegt ein höherer Schwefel- als Beschleuniger-Anteil vor. Sie bilden hauptsächlich poly- und disulfidische Vernetzungsstellen und die Vulkanisation findet bei niedrigen Temperaturen um 150°C statt. Die Vulkanisate weisen gute dynamische Eigenschaften, ein gutes Kälteverhalten, aber ein schlechtes Alterungsverhalten im Vergleich zu EV-Produkten auf. Mit höherer Beschleunigerkonzentration nimmt die Vernetzungsdichte ab. EV-Systeme, die hohe Beschleunigermengen enthalten und bei Temperaturen bis zu 180°C eingesetzt werden können, bilden überwiegend monosulfidische Bindungen aus. Der Vorteil des effizienten Systems ist der geringe Druckverformungsrest und die gute thermische Stabilität der Produkte. Jedoch ist der Weiterreißwiderstand gering und die Herstellungskosten sind deutlich höher im Vergleich zu den konventionellen Systemen. Das konventionelle Vulkanisationssystem wird für die Herstellung von Reifen verwendet und weist zwar einen hohen Weiterreißwiderstand auf, gleichzeitig aber auch einen hohen Druckverformungsrest. In der Praxis findet hauptsächlich das semieffiziente Vulkanisationssystem Anwendung, da es einen guten Kompromiss zwischen Kosten und Eigenschaften darstellt.

Der große Vorteil der Schwefelvulkanisation ist, dass die Vernetzungsreaktion unempfindlich gegenüber den meisten Mischungsbestandteilen sowie Wasser und Sauerstoff ist. Basische Bestandteile wirken beschleunigend, saure Bestandteile dagegen verzögernd.

Da die Doppelbindungen bei der Vulkanisation erhalten bleiben, sind schwefelvernetzte Vulkanisate auf Basis von Polydienen unbeständiger gegen Ozon, aerobe und anaerobe Einflüsse. Weitere Nachteile sind ein relativ schlechter Druckverformungsrest, ein schlechter Erhalt der Bruchdehnung bei hohen Temperaturen sowie Kontaktverfärbungen. Trotzdem findet die Schwefelvernetzung, dominierend in der Reifenindustrie aber auch in anderen Gebieten, Anwendung. Die Gründe dafür sind vor allem, dass die Produkte gute elastische Eigenschaften aufweisen, weiterhin liegt eine einfache Regulierbarkeit bei der Zugabe von Zusatzstoffen wie Beschleuniger und Verzögerer vor. Zudem kann mit Schwefelvernetzenden Kautschukmischungen in einem breiten Temperaturbereich gearbeitet werden (zwischen Raumtemperatur und 300°C), wodurch sich die Fließ-/Heizzeit-Relation jeder gewünschten Anforderung anpassen lässt.

3.5.3 Peroxidvernetzung

3.5.3.1 Eigenschaften von Peroxiden

Das charakteristische Strukturelement aller Peroxide ist die R-O-O-R₁-Gruppe. Für die Vernetzung von Kautschuken werden bevorzugt Peroxide eingesetzt, deren Peroxogruppen (-O-O-) mit tertiären Kohlenstoffatomen oder alkylaromatischen Gruppen substituiert sind, da Peroxide mit Substituenten aus primären und sekundären C-Atomen aufgrund von induktiven und mesomeren Effekten keine ausreichende Stabilität liefern. Sie würden daher bei niedrigen Temperaturen zerfallen und keine ausreichende Verarbeitungssicherheit bieten [57].

Die organischen Peroxide lassen sich von den in Tabelle 3-4 dargestellten Strukturen ableiten:

Tabelle 3-4: Chemische Struktur organischer Peroxide für die Kautschukvernetzung

Chemische Bezeichnung	Chemische Struktur
Dialkyl-Peroxide Alkyl-Aryl-Peroxide Diaryl-Peroxide	$R-O-O-R_1$
Alkyl-Persäureester Aryl-Persäureester	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-O-O-R_1 \end{array}$
Diacyl-Peroxide	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R-C-O-O-C-R_1 \end{array}$
Polyvalente Peroxide	$R-O-O-R_1-O-O-R$

Die Reaktivität der Peroxide hängt maßgeblich von der Art der Substituenten R/R_1 und der Peroxogruppe $-O-O-$ ab. Die Zerfallstemperatur und somit die Halbwertszeit des Peroxids stellen die wichtigsten Auswahlkriterien für die Peroxide dar [33]. Die Peroxide müssen einerseits für den Mischprozess eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen, andererseits im Bereich der Vulkanisationstemperatur ausreichend schnell zerfallen. So sollte die Halbwertszeit im Vulkanisationsbereich maximal 10 Minuten betragen. Weiterhin sollten die Peroxide nicht flüchtig sein, aber eine gute Löslichkeit im Polymer aufweisen. Die Verarbeitungsparameter für die in dieser Arbeit eingesetzten Peroxide finden sich in Kapitel 7, Tabelle 7-1.

Der erreichbare Vernetzungsgrad des Elastomers richtet sich maßgeblich nach der Art und der Dosierung des Peroxids, während die Vernetzungseffizienz, d. h. die Anzahl generierter Netzknoten pro Peroxid-Molekül, von der Struktur des Peroxids, von der Reaktivität des Kautschuks und von der Vulkanisationstemperatur abhängig ist.

Weitere Fortschritte für die peroxidische Vernetzung stellt die Entwicklung der multifunktionalen Peroxide dar. Bei diesen Stoffen erfolgt die Kombination einer Peroxid- und einer Coaktivator-Funktion in einem Molekül, d. h. neben der Radikalinitiierung sind diese Moleküle befähigt in einer Additionsreaktion über eine Allylfunktion an das Polymer angebunden zu werden [58, 59].

Organische Peroxide führen bei Kontakt mit organischen Stoffen in Verbindung mit hohen Temperaturen zu heftigen Reaktionen. Daher werden handelsübliche organische Peroxide auf Trägermaterialien wie Kreide oder Silika aufgetragen (z. B. 40 % Peroxid und 60 % Trägermaterial).

Beim thermischen Zerfall der Peroxide kommt es zur Bildung von Spaltprodukten. In dieser Arbeit soll u. a. der Einfluss dieser Spaltprodukte auf das Alterungsverhalten untersucht

werden. Für ein besseres Verständnis werden daher im Folgenden die Zerfallsmechanismen und die Entstehung der Hauptspaltprodukte näher erläutert.

Beim thermischen Zerfall von Dicumylperoxid (DCP) sind 2-Phenylpropan-2-ol (α -Cumylalkohol), Acetophenon, Methan und α -Methylstyrol die Hauptspaltprodukte (Abbildung 3-11). Die Bildung von α -Cumylalkohol folgt aus der Initiierungsreaktion, d. h. aus der homolytischen Bindungsspaltung des DCPs und der Absättigung durch eine Wasserstoffübertragung vom Polymer. Acetophenon entsteht durch eine β -Umlagerung am gebildeten DCP-Radikal. Hier klappt ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms hin zum quartären Kohlenstoffatom, welches daraufhin ein Methylradikal in β -Position zum Sauerstoff aus dem Molekül abspaltet, das dann durch Wasserstoff-Abstraktion der Polymerkette zu Methan reagiert. Die Bildung von α -Methylstyrol und Wasser ergibt sich aus 2-Phenylpropan-2-ol.

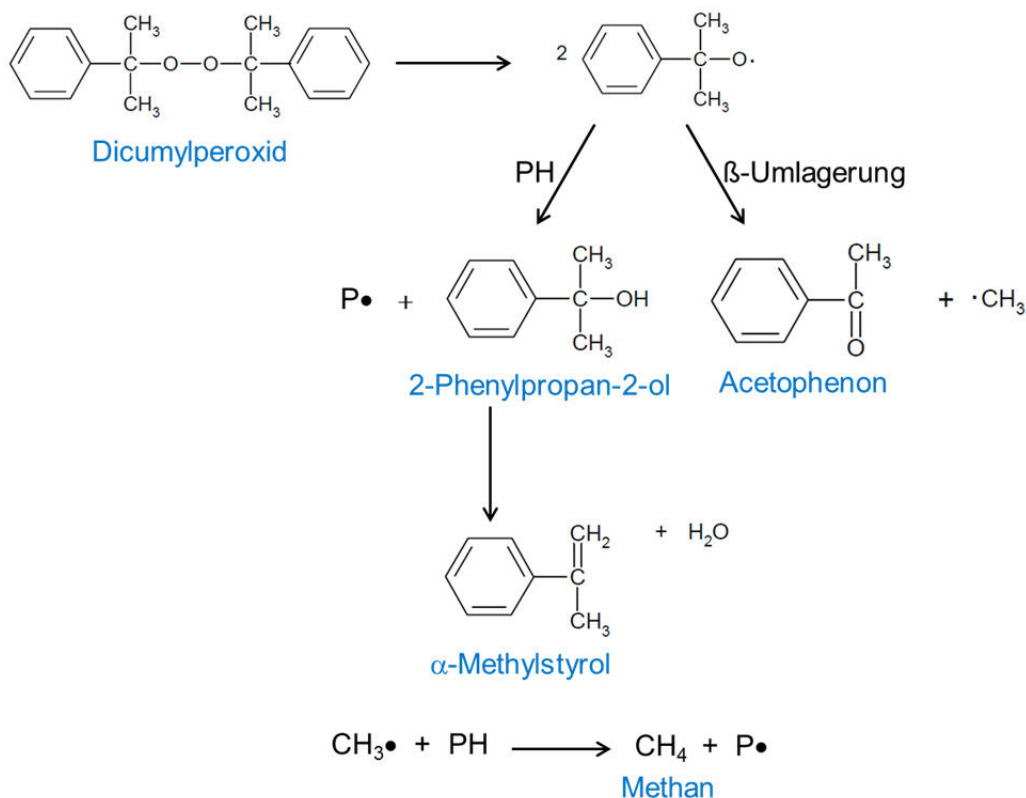


Abbildung 3-11: Zerfallsschema des Peroxids DCP [60]

Extrakte von DIPP-Mischungen weisen hohe Anteile von *tert*-Butanol auf. Weitere Spaltprodukte sind Aceton, Methan, 1,4-Diacetylbenzol, 1,4-Di(2-hydroxy-isopropyl)benzol sowie 1-Acetyl-4-hydroxy-isopropylbenzol. Bei der Bindungsspaltung von DIPP entstehen zwei unterschiedliche Radikale (Abbildung 3-12). Die Radikalkomponente ohne aromatischen Ring ist einerseits zur Bildung von *tert*-Butanol durch Reaktion mit dem Polymer befähigt, andererseits entsteht durch eine β -Umlagerung Aceton und ein Methylradikal, das wiederum zu Methan reagieren kann. Der Anteil dieser Produkte ist sehr hoch, da bei

einer vollständigen Peroxidspaltung eines DIPP-Moleküls zwei Radikale ohne aromatischen Ring und nur ein Radikal mit aromatischem Ring gebildet werden.

1,4-Di(2-hydroxy-isopropyl)benzol entsteht aus der zweiten Radikalkomponente mit aromatischem Ring durch die Abstraktion von Wasserstoff des Polymers an beiden Radikalfunktionen. Eine β -Umlagerung an diesen beiden Radikalfunktionen führt zur Bildung von 1,4-Diacetylbenzol. Das Produkt 1-Acetyl-4-hydroxy-isopropylbenzol bildet sich wiederum, wenn an der ersten Radikalfunktion eine Wasserstoffabstraktion und an der zweiten eine β -Umlagerung stattfindet.

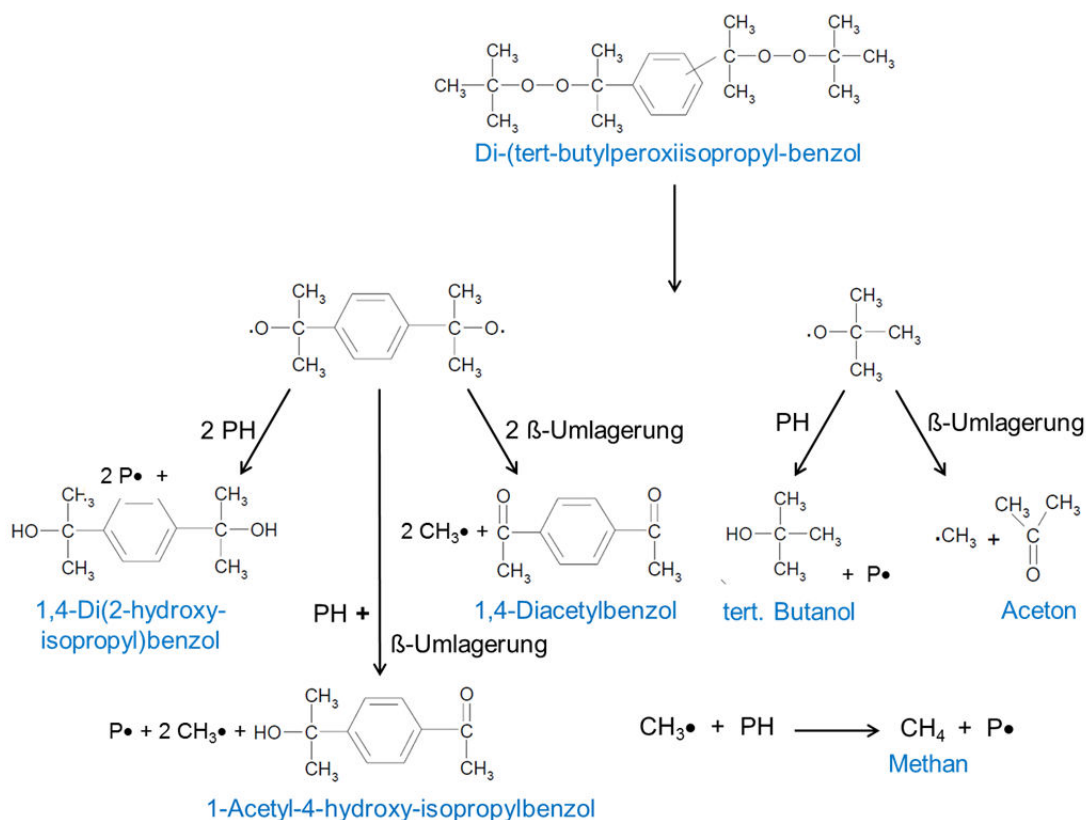


Abbildung 3-12: Zerfallsschema des Peroxids DIPP [61]

Das aliphatische Peroxid DHPB ergibt als Hauptspaltprodukte *tert.*Butanol, Methan, Aceton, Ethan, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol sowie *tert.*Amylalkohol (2-Methyl-2-butanol). Die Bildung des Hauptspaltproduktes *tert.*Butanol erfolgt wie zuvor beim DIPP über die Reaktion mit der Polymerkette und Aceton entsteht ebenfalls wie beim DIPP durch eine β -Umlagerung, da die Radikalkomponenten identisch sind.

Die zweite langkettige Radikalkomponente kann einerseits über eine β -Umlagerung zu 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol reagieren, andererseits bildet sich über ein weiteres Radikal als Zwischenprodukt und die dann folgende Reaktion mit der Polymerkette *tert.*Amylalkohol.

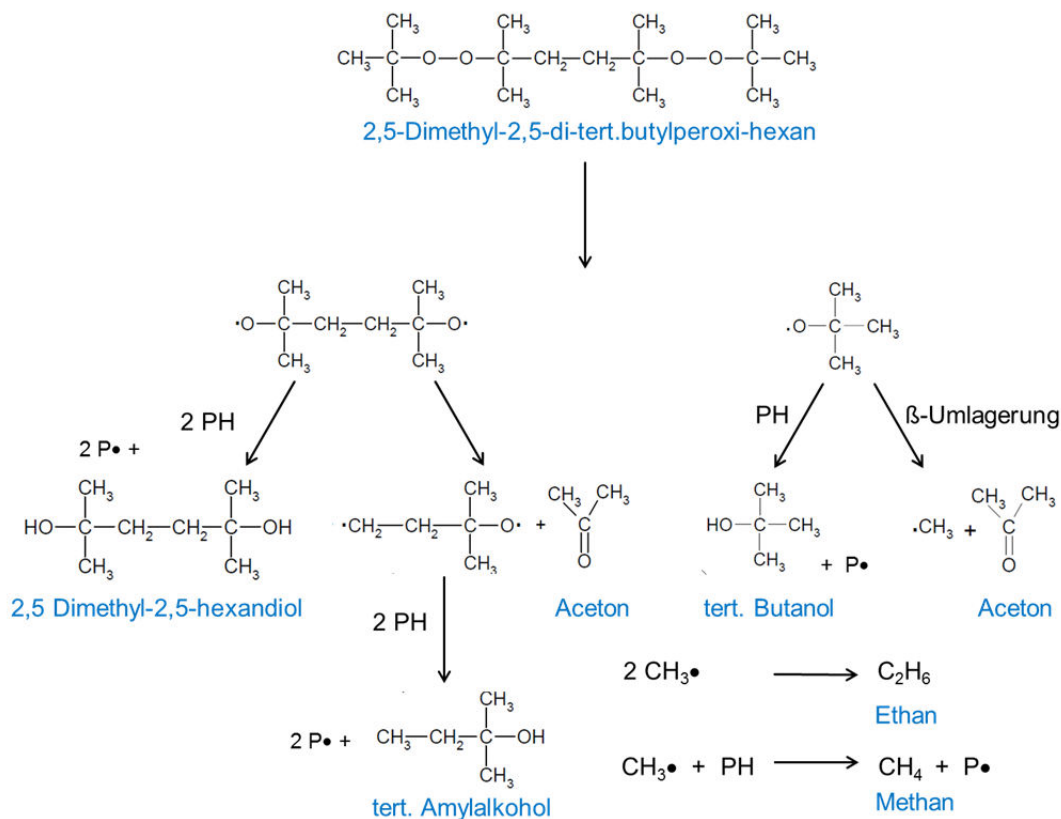


Abbildung 3-13: Zerfallsschema des Peroxids DHPB [62]

3.5.3.2 Reaktionen der Peroxidvernetzung

Im Jahr 1915 erfolgte die erste Vernetzung von Naturkautschuk mit Peroxiden [63]. Jedoch hatte diese Vernetzung viele Nachteile gegenüber der klassischen Schwefelvernetzung. Erst durch die Entwicklung der Synthesekautschuke auf Basis einer gesättigten Hauptkette wie EPM, EVA, HNBR, FKM oder Silikon erlangte die Peroxidvernetzung wieder Bedeutung. Vulkanisate, die mittels Peroxiden vernetzt wurden, zeichnen sich durch eine gute Wärmebeständigkeit aus, daher werden teilweise auch Dien-Kautschuke wie EPDM mittels Peroxiden vernetzt. Dagegen weist Naturkautschuk nur geringe Vernetzungseffizienzen mit Peroxiden auf und eine Vernetzung von IIR ist aufgrund einsetzender Kettenspaltung mit Peroxiden nicht möglich [57, 64]. Daher findet hier die Vernetzung mit Peroxiden keine Anwendung.

Die molekulare Struktur sowie die Zersetzungstemperatur der Peroxide stellen wichtige Parameter für die Reaktivität und somit auch für die Vulkanisationsgeschwindigkeit dar. Die Eigenschaften von organischen Peroxiden, die für die Vernetzungsreaktion relevant sind, wurden in Kapitel 3.5.3.1 bereits näher erläutert.

Die in der Regel hohe thermische Stabilität von Peroxidvulkanisaten ist einerseits auf die meist verwendeten gesättigten Polymere und andererseits auf die hohe Stabilität der mit Peroxiden generierten C-C-Verknüpfungen des Netzwerks zurückzuführen.

Der Mechanismus der peroxidischen Vernetzung wurde eingehend in der Literatur beschrieben [33, 64 - 71] und ist in Abbildung 3-14 schematisch dargestellt.

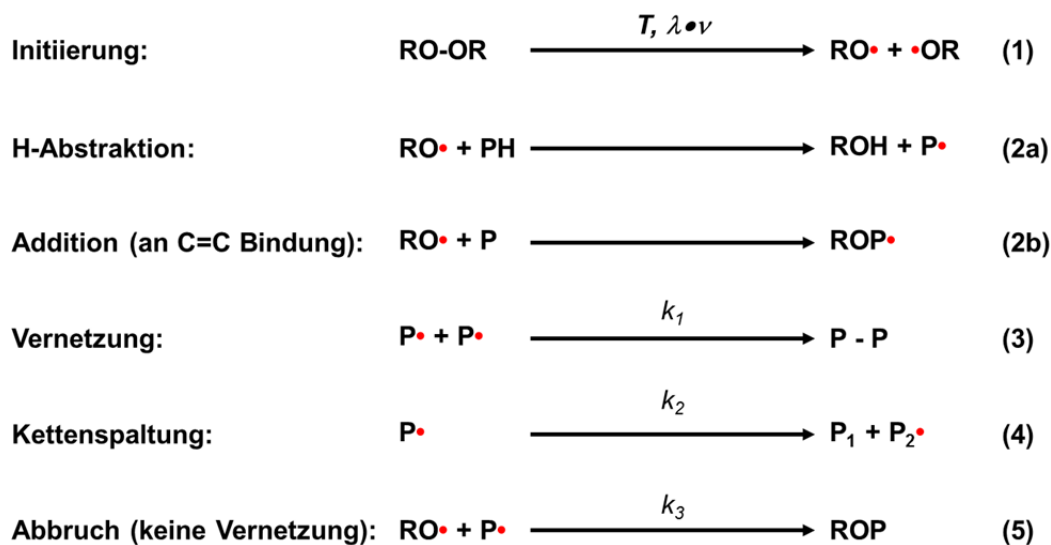


Abbildung 3-14: Allgemeines Schema der Peroxidvernetzung

Die Initiierungsreaktion basiert auf der homolytischen Bindungsspaltung des Peroxids (R-O-O-R) in zwei Primärradikale (RO•) (1). Dieser Zerfall kann thermisch, durch Licht, durch mechanische Energie oder durch energiereiche Strahlung gestartet werden. Im nächsten Schritt erfolgt die Radikalübertragung an das Polymer. Die gebildeten Primärradikale reagieren weiter mit den Polymermolekülen (PH) unter Wasserstoffabstraktion (2a) und der Bildung von Polymerradikalen (P•). Ebenso kann bei Polymeren mit Doppelbindungen in der Hauptkette eine Addition des Peroxidradikals an die Doppelbindung unter Bildung eines Polymerradikals (ROP•) (2b) stattfinden. Bei gesättigten Kautschuken erfolgt die Wasserstoff-Abstraktion entsprechend der Stabilität der C-H-Bindung in folgender Reihenfolge: Allyl- > tertiäre- > sekundäre- > primäre H-Atome, wogegen die Radikalstabilität des C-Atoms in umgekehrter Reihenfolge abnimmt. Nachfolgend kann das Polymerradikal in Abhängigkeit von der Struktur und den vorhandenen weiteren Reaktionspartnern auf verschiedene Weise stabilisiert werden bzw. weiterreagieren. Die Rekombination der Polymerradikale führt zur Vernetzungsreaktion (3), so dass im Idealfall durch ein Peroxid zwei Radikale und somit eine Vernetzungsstelle gebildet werden [33]. In der Praxis laufen jedoch viele vernetzungsinactive Nebenreaktionen ab [69]. Abbruchreaktionen sind die Kettenspaltung (4), die durch eine β -Umlagerung verursacht wird und zur Bildung eines Radikals des Polymeren mit erniedrigter Molmasse führt (P₂•) sowie die Kombination eines Peroxid- und Polymerradikals (5). Weitere Abbruchreaktionen stellen die Bildung von Seitenkettenverzweigungen oder Cyclisierungsreaktionen dar [13]. Zur Erzielung einer effektiven Vernetzung ist es deshalb zwingend erforderlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Vernetzungsreaktion k_1 deutlich größer ist als die Geschwindigkeitskonstanten k_2 / k_3 der vernetzungsinactive Reaktionen ($k_1 \gg k_2 / k_3$) (vergl. Abbildung 3-14). Welche der genannten Reaktionen bevorzugt abläuft ist abhängig von der Radikalkonzentration, der Resonanzstabilität der Radikale und weiteren sterischen Faktoren. Die

Anwesenheit von allylischen oder sekundären CH-Radikalen bevorzugt die Vernetzungsreaktion, wogegen tertiäre CH-Radikale (z. B. bei Propylen-Sequenzen) eher zur Kettenspaltung neigen [13].

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion leicht beeinflussen. Der Zusatz von z. B. Coaktivatoren kann je nach Typ zu einer Beschleunigung der Reaktion führen. Vor allem werden Coaktivatoren aber auch für die Steigerung der Vernetzungseffizienz eingesetzt. Die Verlängerung der Induktionsperiode und damit die Verbesserung der Verarbeitung und Erhöhung der Verarbeitungssicherheit kann einerseits durch reaktive Radikalfänger in der Mischung bestimmt werden, andererseits kann die Scorch-Zeit durch die Zugabe von Radikalstabilisatoren wie sterisch gehinderte Phenole verlängert werden [13].

Die Vernetzungseffizienz ist abhängig von der Vulkanisationstemperatur und -zeit sowie von der Zersetzungstemperatur, Funktionalität und Struktur des eingesetzten Peroxids. Ebenso wird sie maßgeblich von der chemischen Struktur und der Reaktivität des Polymers, d. h. beim EPDM z. B. durch den Gehalt an sekundären oder tertiären C-Atomen (Kettenverzweigungen), dem Ethylengehalt, Allylfunktionen im Bereich der Polymerkette oder durch die Art und Konzentration der Dien-Komponente bestimmt [31 - 33, 35] (vergl. Kapitel 3.2.2).

Der Einsatz von effektiven Alterungsschutzmitteln, welche Radikalfänger sind, ist in Verbindung mit der Peroxidvernetzung aufgrund einer Reduzierung des erreichbaren Vernetzungsgrades nicht zielführend und daher nur sehr eingeschränkt möglich.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf peroxidisch vernetztem EPDM. In Kapitel 3.2.2 wurden die Eigenschaften von EP(D)M ausführlich beschrieben, daher sollen an dieser Stelle nur die ablaufenden Reaktionen erläutert werden. In Abbildung 3-15 ist der Reaktionsmechanismus der peroxidischen Vernetzung speziell für EPDM (Dien: DCPD) dargestellt.

EPM zeichnet sich durch eine vollständig gesättigte Hauptkette aus, so dass der Reaktionsmechanismus dem allgemeinen Verlauf aus Abbildung 3-14 folgt und ausschließlich Kombinations- und keine Additionsreaktionen ablaufen können (vergl. Abbildung 3-15).

Durch den Einbau der Dien-Komponente in EPDM können hier einerseits Kombinations-, andererseits aber auch Additionsreaktionen ablaufen. Die Kombinationsreaktion erfolgt wie bei EPM durch die Verknüpfung zweier EPDM-Radikale ($\text{EPDM}\bullet$) an der Polymerkette. Bei der Additionsreaktion erfolgt die Vernetzung aus einem EPDM-Radikal und einem EPDM-Molekül über die Doppelbindung der Dien-Komponente. Dabei tritt eine Radikalbildung an der Dien-Komponente auf, die durch eine anschließende Wasserstoff-Übertragung unter Bildung eines neuen EPDM-Radikals abgesättigt wird [34].

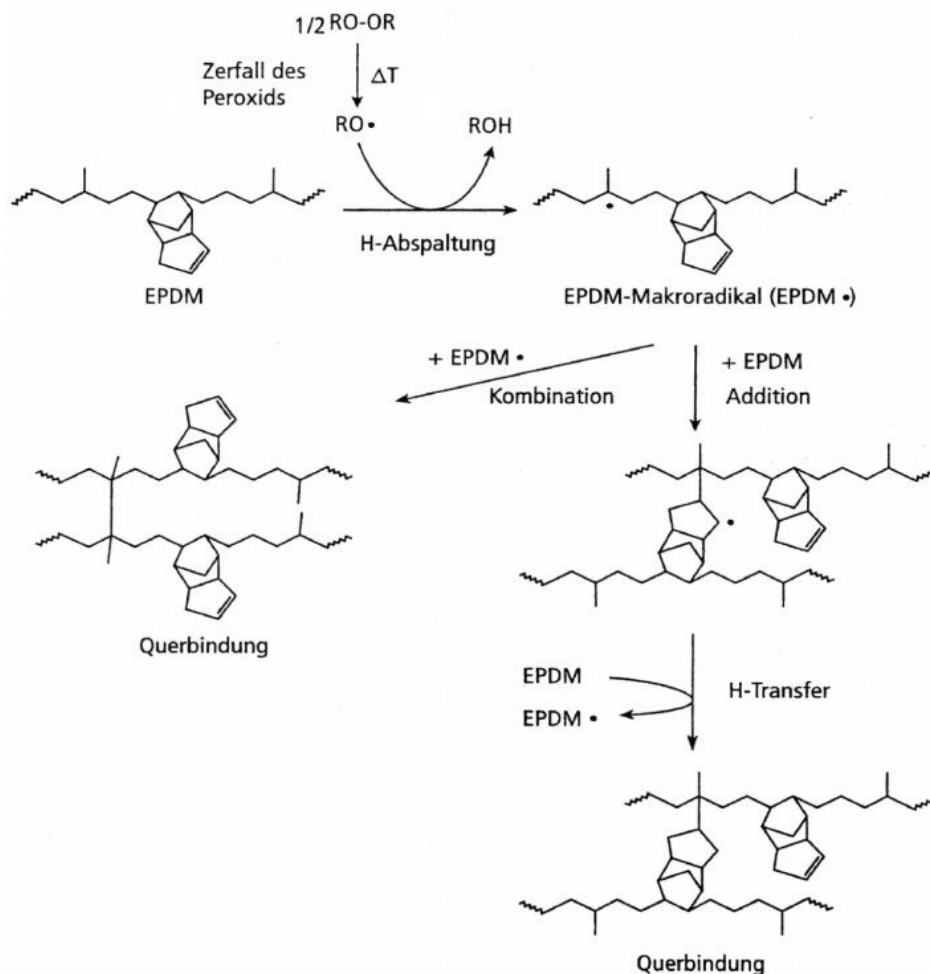


Abbildung 3-15: Reaktionsmechanismus der peroxidischen Vernetzung von EPDM (Dien: DCPD) [34]

Die Struktur der Doppelbindung hat einen großen Einfluss auf die Radikalübertragungsreaktion. Diese wurde an EPDM-Typen mit unterschiedlichen Dien-Komponenten untersucht [31]. ENB folgt bevorzugt der Additionsreaktion und es bleiben nach der radikalischen Vernetzungsreaktion noch etwa 10 % der Doppelbindungen erhalten. Bei der Reaktion mit HD bleiben hingegen 80 % der Doppelbindungen erhalten, da hier die Allyl-Wasserstoffatome bevorzugt abgespalten und die Doppelbindungen daher erhalten bleiben. Ebenso zeigt die Menge des ungesättigten Anteils einen Unterschied bei den Vernetzungsreaktionen. Bei der Schwefelvernetzung bleiben die Doppelbindungen der Dien-Komponente überwiegend erhalten, wohingegen diese bei der Peroxidvernetzung resultierend aus der Additionsreaktion von einem EPDM-Makroradikal und der Doppelbindung der Dien-Komponente verbraucht werden [35].

Die Vernetzungseffizienz des Elastomers ist u. a. abhängig von der Art des Polymers und bei EPDM von der Art und der Konzentration der Terkomponente. Es wurden viele Untersuchungen an peroxidisch vernetztem EPDM durchgeführt und die Abhängigkeiten der Vernetzungseffizienz beschrieben [20, 23, 34, 35, 58, 72 - 76].

Peroxidvernetzte Elastomere zeichnen sich aufgrund der gesättigten Hauptkette durch eine gute Wärme-, Sauerstoff- und Ozonbeständigkeit sowie einen niedrigen Druckverformungsrest aus. Jedoch weisen sie auch eine geringere Elastizität und schlechtere dynamische Eigenschaften auf [77]. Ein weiterer Nachteil der handelsüblichen Peroxide ist, dass sie und auch ihre Zerfallsprodukt in Abhängigkeit des Polymertyps eine mehr oder weniger geringe Löslichkeit in der Kautschukmatrix besitzen [78]. Dies kann zu inhomogenen Netzwerkstrukturen und zu Ausblühungen und Emissionen führen [59, 79]

Bei der Verarbeitung der Mischungen ist durch die im Vergleich zur Schwefelvernetzung kurzen Inkubationszeiten eine verringerte Verarbeitungssicherheit vorhanden. Ebenso ist zu beachten, dass die Vernetzungsreaktion mit Peroxiden aufgrund möglicher Nebenreaktionen unter Luftausschluss erfolgen muss.

3.5.3.3 Kinetik der Peroxidvernetzung

Die peroxidische Vernetzungsreaktion wurde mit unterschiedlichen Modellsubstanzen nachgestellt [80, 81]. Daraus ergab sich, dass die Vernetzung von Natur- oder Butadien-Kautschuk mit Dicumylperoxid (DCP) nach dem Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung entspricht ($A \rightarrow B + C$) [13, 81].

Die Reaktion 1. Ordnung verläuft nach folgender Gesetzmäßigkeit [82]:

$$\ln(1 - x) = k \cdot (t - t_i) \quad (3.4)$$

mit

x = Umsatzvariable

k = Geschwindigkeitskonstante

t = Reaktionszeit

t_i = Inkubationszeit

Die Charakterisierung der Reaktionskinetik wurde mittels verschiedener Methoden beschrieben. Hummel untersuchte die Reaktionskinetik aus der chemisch-analytischen Sicht durch die Bestimmung des nicht umgesetzten Peroxids [65]. Weiterhin wurde ein Anstieg der Vernetzungsdichte über Gleichgewichtsquellen bestimmt. Die Erfindung des Rheometers [83] lieferte eine gute Methode zur Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und wird in der Kautschukindustrie weltweit als Standardmethode eingesetzt. Die DIN 53529 beschreibt einerseits das Messprinzip, aber auch formal die kinetische Auswertung von Vulkameterkurven [84, 85].

Der homolytische Peroxid-Zerfall ist eine vorgelagerte langsame Reaktion, sie stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die folgenden schnell ablaufenden Radikalreaktionen dar [86]. Die Änderung der Kinetik der Peroxidvernetzung kann daher nur durch die Beeinflussung dieses Zerfalls erfolgen.

Die van't Hoff'sche Regel besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2 bis 4 vergrößert. Somit kann die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und damit die Vernetzungskinetik mittels der

Arrhenius-Gleichung über die Aktivierungsenergie E_a und einen Arrhenius-Frequenzfaktor A , den sogenannten Häufigkeits- oder Stoßfaktor beschrieben werden [82, 86].

$$k_d = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (3.5)$$

mit:

k_d = Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}

A = Häufigkeitsfaktor / Arrhenius-Frequenzfaktor / s^{-1}

E_a = Aktivierungsenergie / J/mol

R = Gaskonstante / 8,314 J/K·mol

T = Temperatur / K

Die Aktivierungsenergie ist die notwendige Energie, um die Sauerstoffbrücke zu spalten. Sie wird in Form von Temperatur zugeführt. Die notwendige Aktivierungsenergie wird durch die organischen Gruppen R beeinflusst. Eine Reduzierung der Aktivierungsenergie zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist neben katalytischen Effekten (Einsatz von Übergangsmetallsalzen [87]) nur bedingt möglich und auch nicht erwünscht, da durch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die Verarbeitungssicherheit der Kautschukmischung reduziert wird. Die Aktivierungsenergien der handelsüblichen Peroxide liegen zwischen 100 und 170 kJ/mol [88]. Das Polymer selbst übt dabei keinen großen Einfluss auf die Aktivierungsenergie aus. Nach DIN 53529-2 ergibt sich für die Zersetzung von DCP in Naturkautschuk eine Aktivierungsenergie E_a von 155 kJ/mol [85], für NBR von 167 kJ/mol [89] und für EPDM von 138 kJ/mol [90]. Ebenso gering ist der Einfluss von Coaktivatoren auf die Aktivierungsenergie [86].

Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen üben sowohl der Polymer-Typ als auch Peroxide mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie, Coaktivatoren durch die Bildung eines Übergangskomplexes und Radikalfänger, die als Vulkanisationsverzögerer wirken, aus. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_d erfolgt aus den experimentell bestimmten Angaben des Herstellers Akzo Nobel Functional Chemicals [90]. Die Ergebnisse sowie die Werte des Häufigkeitsfaktors und der Aktivierungsenergie sind in Tabelle 3-5 für verschiedene Peroxide dargestellt.

Tabelle 3-5: Häufigkeitsfaktoren A , Aktivierungsenergien E_a und berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_d für die Peroxide DCP, DIPP und DHBP ($T = 170^\circ\text{C} / 443,15\text{K}$)

	DCP	DIPP	DHBP
A / s^{-1}	9,77E+13	2,68E+14	6,41E+14
$E_a / \text{J/mol}$	137800	143500	147400
$k_d / s^{-1} / \text{Akzo}$	0,0056	0,0033	0,0027

In Gleichung 3.6 wird die Konzentration des Peroxids A zur Zeit t mit $[A]$ bezeichnet, so ist die Geschwindigkeit, mit der $[A]$ abnimmt, proportional zu $[A]$. Somit gilt [82]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d \cdot [A] \quad (3.6)$$

Durch Trennung der Variablen ergibt sich:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_d \cdot dt \quad (3.7)$$

Die unbestimmte Integration ergibt:

$$\ln[A] = -k_d \cdot t + c \quad (3.8)$$

Die Integrationskonstante c ergibt sich dabei aus den Anfangsbedingungen. Gilt für den Beginn der Reaktion ($t = 0$) die Anfangskonzentration $[A]_0$, so gilt

$$\ln[A]_0 = c \quad (3.9)$$

Daraus folgt:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_d \cdot t \quad (3.10)$$

Mittels der folgenden Gleichung kann dann die Peroxid-Konzentration $[A]$ zur Zeit t berechnet werden.

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad (3.11)$$

mit:

$[A]$ = Peroxid-Konzentration / %

$[A]_0$ = Ausgangskonzentration (100 %)

t = Vulkanisationszeit / s

Ein wichtiger Faktor für die Charakterisierung der peroxidischen Vernetzung ist die Zerfallsrate der Peroxide, die allgemein als Halbwertszeit ($t_{1/2}$) ausgedrückt wird [91]. Die Halbwertszeit ist die Zeit, nach der die Hälfte der Peroxidmoleküle bei einer bestimmten Temperatur zerfallen ist. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit bzw. der Zerfallsgeschwindigkeit lässt sich von der Arrhenius-Gleichung (3.5) ableiten und ergibt:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0,69}{k_d} \quad (3.12)$$

mit

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit / s

k_d = Geschwindigkeitskonstante des Peroxid-Zerfalls / s⁻¹

Abbildung 3-16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit am Beispiel des Zerfalls von Dicumylperoxid (DCP). Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_d der

jeweiligen Temperaturen für die Halbwertszeiten erfolgte anhand der Parameter aus Tabelle 3-5 mittels der Arrhenius-Gleichung. Mit zunehmender Temperatur nimmt der DCP-Zerfall zu und somit die Halbwertszeit exponentiell ab.

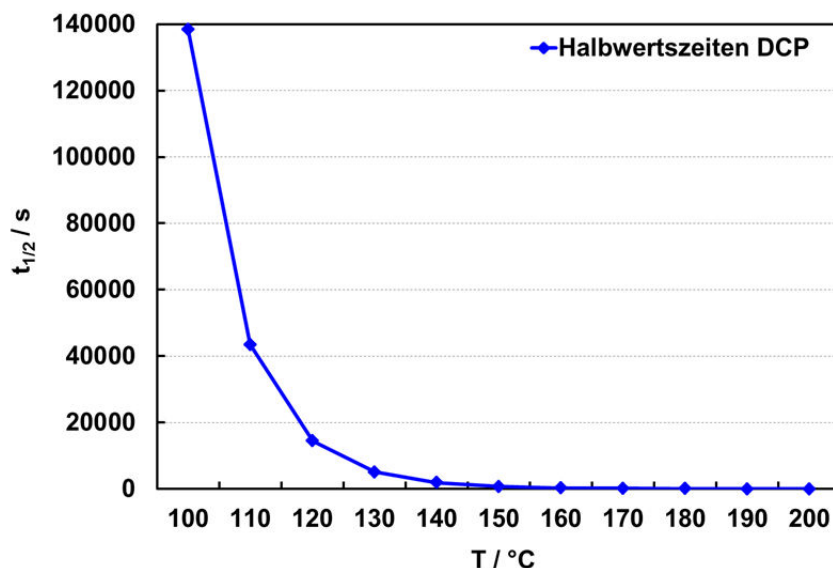


Abbildung 3-16: Auftragung der $t_{1/2}$ des DCP-Zerfalls in Abhängigkeit von der Temperatur

3.6 Vernetzung mit Peroxiden und Coaktivatoren

Bei der peroxidischen Vernetzung kann die Verwendung von radikalübertragenden Substanzen, den Coaktivatoren, zu einer deutlichen Steigerung der Radikalausbeute und somit zu einer Verbesserung der Vernetzungseffizienz führen [92 - 94].

Coaktivatoren sind polyvalente, mehrfach ungesättigte Verbindungen, die zur Radikalbildung neigen, wenn sie nach einem thermischen Zerfall von Peroxiden mit den gebildeten Radikalen in Kontakt gebracht werden [95]. Sie ermöglichen durch eine einzelne peroxidische Anregung aufgrund von unterschiedlich reaktiven Molekülgruppen mehrere vernetzungseffektive Folgereaktionen. Daraus resultiert ein verändertes Vernetzungsverhalten, eine Änderung der Netzknotenstruktur und somit ein verändertes Eigenschaftsprofil des Produktes [96 - 98]. Sowohl der molekulare Aufbau des Polymers sowie des Peroxids als auch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Peroxid untereinander beeinflussen sehr stark die Effizienz der Coaktivatoren [99, 100]. Basierend auf ihrem unterschiedlichen Reaktionsverhalten und Beitrag zur Vernetzung werden Coaktivatoren in zwei Gruppen eingeteilt.

Coaktivatoren vom Typ 1 besitzen meist keine allylischen Wasserstoffatome und unterliegen während der Vulkanisation einer Wasserstoffabstraktion unter Bildung von polaren, sehr reaktiven Radikalen, die zu einer Kettenvernetzung am Polymer führen. Ebenso sind sie zu Additionsreaktionen mit Bildung reaktiver Radikale und der Folge einer Homopolymerisation befähigt. Aus diesen beiden Mechanismen resultieren ein höherer Vernetzungsgrad und eine höhere Vernetzungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Coaktivator-

freien Mischungen. Zu den Typ 1 Coaktivatoren gehören Acrylate, Methacrylate, Bismaleinimide und Vinylester [101, 102]. Coaktivatoren des Typs 2 erhöhen typischerweise den Vernetzungsgrad, nicht aber die Vulkanisationsgeschwindigkeit. Durch die Anwesenheit von allylischen Wasserstoffatomen werden überwiegend durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen stabilere und somit weniger reaktive Radikale gebildet. Coaktivatoren des Typs 2 sind Cyanurate, Isocyanurate und Terephthalate [5, 103].

Der Reaktionsmechanismus für die peroxidische Vernetzungsreaktion unter Einsatz von Coaktivatoren ist am Beispiel von EPM und TAIC in Abbildung 3-17 schematisch dargestellt. Die Betrachtung des TAIC-Moleküls weist drei seitenständige, ungesättigte Allylgruppen auf, die für die Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehen. Bei Coaktivatoren mit einer höheren Anzahl seitenständiger Allylgruppen im Molekül kann ein sternförmiger Einbau ins Netzwerk ermöglicht werden, was wiederum zu einer Steigerung der Vernetzungseffizienz führt. Der Einbau des großen TAIC-Moleküls führt zu einer höheren Elastizität des Netzwerkes.

Zu Beginn der Reaktion erfolgt eine Addition des Coaktivators an ein, durch den Peroxidzerfall initiiertes und instabiles Polymerradikal. Dies führt zur Bildung von resonanzstabilisierten Radikalen, die unterschiedliche Möglichkeiten für Weiterreaktionen haben. Durch Wasserstoffabstraktion kann ein weiteres Polymerradikal erzeugt werden, an dem eine zur Vernetzung führende Addition über eine der weiteren seitenständigen Allylgruppen des Coaktivators stattfinden kann [5].

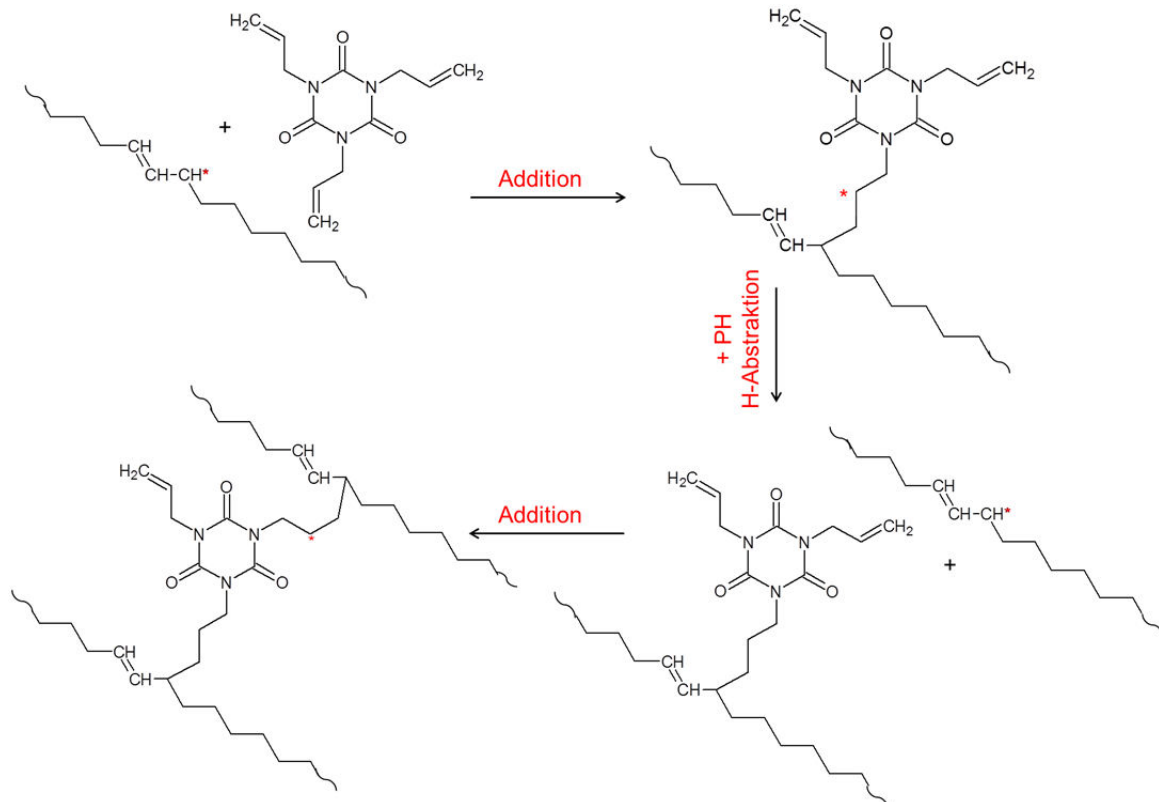


Abbildung 3-17: Peroxidische Vernetzung in Gegenwart von TAIC als Coaktivator

Neben der in Abbildung 3-17 dargestellten Vernetzungsreaktion können durch Reaktion der Coaktivatoren, insbesondere TAC und TAIC, mit weiteren Coaktivatormolekülen intramolekulare Cyclisierungsreaktionen von freien Allylfunktionen ablaufen. Darüber hinaus führen hohe lokale Coaktivator-Konzentrationen zu einer intra-intermolekularen Cyclopolymerisation [5, 96, 103]. Die Cyclisierungsreaktion ist eine vernetzungsineffiziente Reaktion, jedoch behindert sie nicht die Ausbildung von Coaktivatorbrücken, da z. B. beim TAC eine dritte Allylgruppe für die Covulkanisation zur Verfügung steht. Die Ausbildung dieser Vernetzungsbrücken stellt den Hauptgrund für die Verbesserung der Vernetzungseffizienz dar [92].

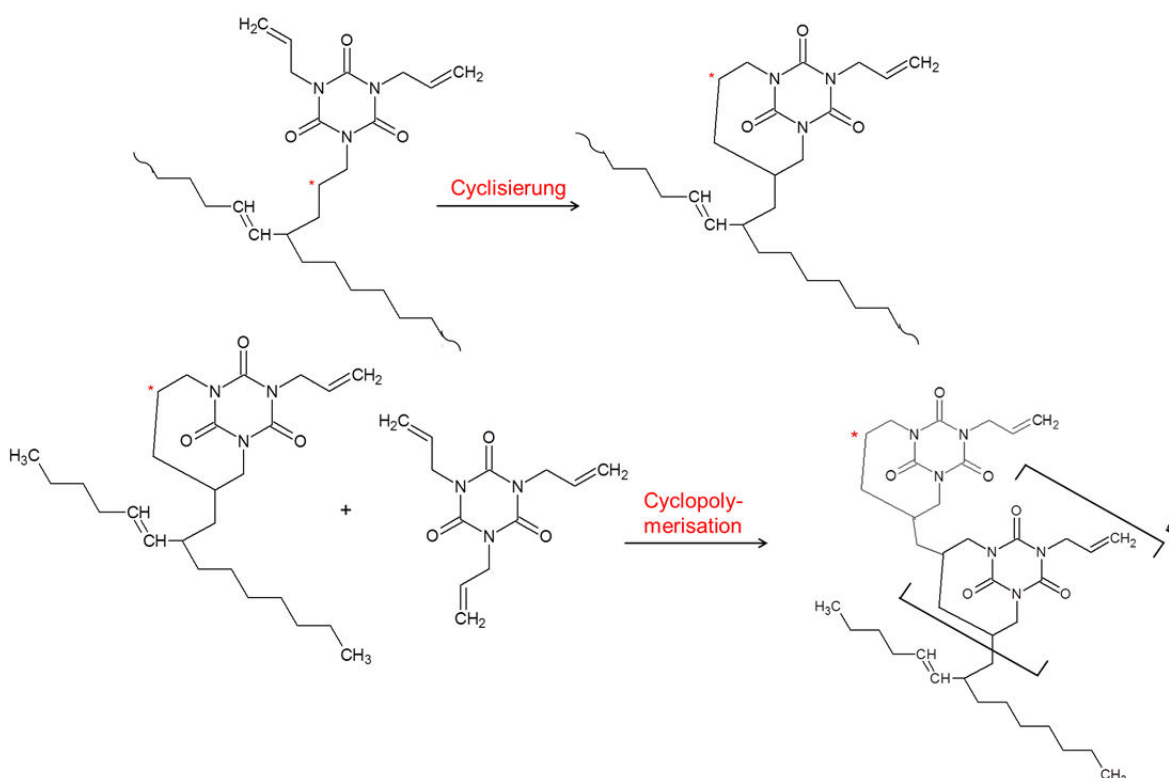


Abbildung 3-18: Cyclisierung und Cyclopolymerisation von TAIC bei der Vernetzung

Beim Einsatz eines Coaktivators muss neben der Reaktivität auch die Verträglichkeit mit der Polymermatrix berücksichtigt werden. Coaktivatoren sind im Allgemeinen polare Verbindungen und besitzen dementsprechend eine geringere Löslichkeit in Kautschuken auf Kohlenwasserstoff-Basis (z. B. EPDM) als in Kautschuken mit polaren Gruppen (z. B. HNBR). Die Löslichkeit ist jedoch auch abhängig von der Polarität der Verbindungsgruppe zwischen den seitenständigen reaktiven Gruppen, daher ist auch die Löslichkeit in polaren Polymeren nicht besonders groß. So konnte gezeigt werden, dass sich durch die Unverträglichkeit von TAC (Triallylcyanurat, Coaktivator Typ 2) mit der Elastomermatrix der Coaktivator auf kleine Domänen verteilt. Während der radikalinitiierten Vernetzungsreaktion treten Cyclopolymerisationen und radikalische Polyadditionen auf, die zur Bildung von harten, Duroplast-artigen Domänen führen [5, 94]. In Abbildung 3-19 ist dieses Coaktivator-Verhalten im Netzwerk schematisch dargestellt.

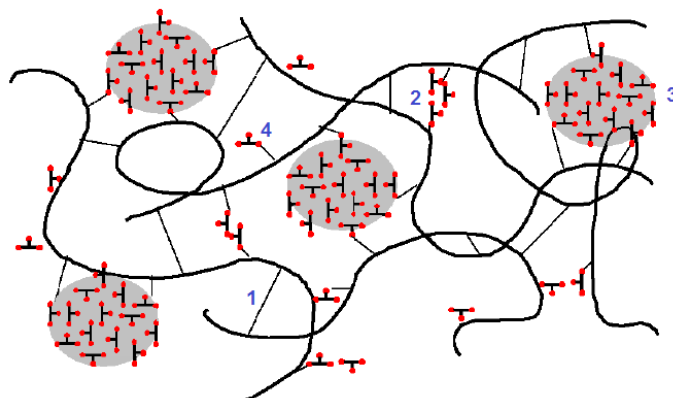


Abbildung 3-19: Schematische Netzwerkbildung durch ein Peroxid-Coaktivator System: 1. C-C-Bindungen (durch Polymerradikale), 2. effektiver Vernetzungsknoten durch Coaktivatoren, 3. an die Polymerkette gebundene Coaktivator-Domäne, 4. ineffektive Polymer-Coaktivator-Bindung [96]

Die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate werden somit maßgeblich von den Eigenschaften der Coaktivator-Domänen beeinflusst. Aromatische Coaktivatoren bilden aufgrund ihrer chemischen Struktur härtere Domänen als aliphatische Coaktivatoren und bewirken ein schlechteres Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Elastomers [92].

Als weitere neue Coaktivatorgruppe soll in dieser Arbeit ein funktionalisiertes Organosiloxan untersucht werden. Das Strukturmerkmal der Siloxanverbindungen ist Si-O-Si, d. h. die Verknüpfung der Siliziumatome erfolgt über ein Sauerstoffatom. An das Siliziumatom sind Reste in Form von Wasserstoff oder Alkylgruppen gebunden.

Die Anbindung an das Polymer erfolgt über die funktionelle Gruppe. Die wichtigsten Anbindungsmechanismen sind die Copolymerisation, die radikalische Pfropfung und das Endcapping. Bei der Copolymerisation wird die organofunktionelle Gruppe des Siloxans in die Kette einpolymerisiert. Ungesättigte Verbindungen wie z. B. Vinylverbindungen lassen sich hingegen über eine radikalische Pfropfreaktion an die Polymerkette anbinden. Beim Endcapping reagiert die funktionalisierte Gruppe des Siloxans mit einer funktionellen Gruppe des Polymers unter Bildung einer kovalenten Bindung [104].

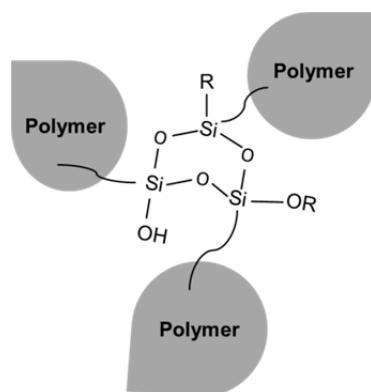


Abbildung 3-20: Schematische Darstellung der Vernetzung von organofunktionellen Siloxanen [104]

Der molekulare Aufbau der Substanz ist vergleichbar mit einem Dimethylsiloxan und besteht aus einer Kette einzelner Sauerstoff- und Siliziumatome, die jedoch mit anderen Gruppen, anstelle von Methylgruppen, funktionalisiert sind³.

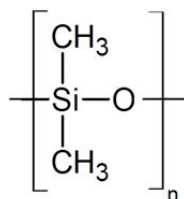


Abbildung 3-21: Struktur von Polydimethylsiloxan

Die Polyorganosiloxane zeichnen sich dadurch aus, dass sie drei oder mehr Siloxaneinheiten besitzen und einen oder mehrerer organische Anteile R^1 aufweisen. R^1 sollte dabei eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, bevorzugt Doppelbindungen, sowie mindestens vier Kohlenstoffatome aufweisen. Polyorganosiloxane mit Kohlenstoffanteilen der Kettenlänge von 5 bis 50 Kohlenstoffatomen werden bei diesen Substanzen hingegen nicht eingesetzt. Beispiele für den organischen Anteil R^1 sind Gruppen, die von Alkenyl, Vinyl, Allyl, Norbornyl, Methacrylat oder Acrylat abgeleitet sind. Abbildung 3-22 zeigt drei Beispiele für diese Gruppen. Dabei ist das Kohlenstoffatom, das an das Siliziumatom gebunden ist, mit einem Pfeil gekennzeichnet [105].

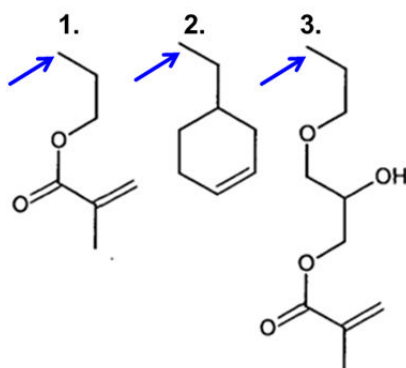


Abbildung 3-22: Beispiele für bevorzugte organische Reste R^1 im Polyorganosiloxan: 1. Allyl(meth)acrylat, 2. 4-Vinylcyclohexen, 3. Allylglycidylether [105]

Die bevorzugte Struktureinheit der eingesetzten Polyorganosiloxane ist $[R^1_x R_a SiO_{(4-(x+a))/2}]$, mit $x=1, 2$ oder 3 (vorzugsweise 1), $a=0, 1$ oder 2 (vorzugsweise 1 oder 2), wobei R einen einwertigen organischen Rest darstellt [106].

Die Polyorganosiloxane werden bei der Herstellung von Kautschukmischungen in Mengen zwischen $0,1$ und 10 phr eingesetzt. In Abhängigkeit der Länge der Siloxane können bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen mit hohen Viskositäten, aber auch feste Substanzen vorliegen [105].

Bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion wird das Polyorganosiloxan, wie auch konventionelle Coaktivatoren, in das Netzwerk eingebaut. Durch die Vulkanisation erfolgt die re-

³ Die Funktionalisierung unterliegt den Patentrechten der Schill + Seilacher "Struktol" GmbH.

aktive Vernetzung über den ungesättigten Anteil R^1 . Dadurch wird die Bildung von Ausblühungen an der Oberfläche ("Blooming-Effekt") der Kautschukmischung und des Vulkanisats verhindert. Weiterhin führt der Einsatz von Polyorganosiloxanen in Abhängigkeit der Funktionalisierung zu einer Verbesserung der Vernetzungsdichte und der Verarbeitbarkeit [105, 107].

Verschiedene Kautschukmischungen zeigen eine starke Haftung am Walzwerk oder im Innenmischer, weiterhin kann es bei der Spritzgussverarbeitung vorkommen, dass nicht alle Kavitäten gefüllt werden. Mittels Polyorganosiloxanen soll die Viskosität der Kautschukmischungen gesenkt und somit das Fließverhalten bei der Verarbeitung sowie gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisats verbessert werden. Ebenso zeigt die Anwendung dieser neuen Coaktivatoren ein verbessertes Release-Verhalten / Trennverhalten von Metallen auf. Die Änderung der weiteren physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate zeigt sich in der Erhöhung des E-Moduls, der Zugfestigkeit, der Reißdehnung, aber auch in einer Verringerung des Druckverformungsrestes. Das Polyorganosiloxan zeichnet sich durch eine sehr gute Hitzebeständigkeit aus, daher sollen die Produkte im Hoch-Temperaturbereich Anwendung finden [107].

Polyorganosiloxane werden bevorzugt bei der peroxidischen Vernetzung von u. a. EP(D)M, (H)NBR, EVA und CR eingesetzt. Sie sollen entweder teilweise oder auch vollständig die konventionellen Coaktivatoren wie TA(I)C, TRIM oder EDMA ersetzen [107].

3.7 Additive / Weichmacher / Alterungsschutzmittel

In den vorherigen Kapiteln wurden unterschiedliche Polymer-Typen sowie verschiedene Arten der Vernetzung beschrieben. Kautschukmischungen enthalten jedoch für die Erreichung des gewünschten Eigenschaftsprofils weitere Komponenten, z. B. Füllstoffe, Verarbeitungshilfen, Weichmacher und Alterungsschutzmittel. Diese werden in diesem Kapitel näher erläutert.

Füllstoffe:

Zu Beginn der industriellen Kautschukverarbeitung dienten Füllstoffe dazu, die Klebrigkeit der mit Naturkautschuk beschichteten Gewebe zu vermindern. Heutzutage besteht der Zweck der Füllstoffe in einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Nichtselbstverstärkende Kautschuke wie SBR ergeben ohne den Zusatz von verstärkenden Füllstoffen keine praxisrelevanten Vulkanisate. Hierbei wird einerseits zwischen Ruß und hellen Füllstoffen wie Kreide, Kaolin oder Kieselsäure unterschieden. Einige Füllstoffe bewirken eine mechanische Verstärkung des Elastomers, diese werden als aktive oder als verstärkende Füllstoffe bezeichnet. Sie verändern durch die Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix die viskoelastischen Eigenschaften des Materials. Dies führt zu einer Erhöhung der Viskosität der Mischung, die Zugfestigkeit und die Härte nehmen mit dem Gehalt an verstärkenden Füllstoffen zu, während dementsprechend die Dehnung der Vulkanisate herabgesetzt wird. Weiterhin wird die Abriebbeständigkeit verbessert, Kautschukmischungen mit einem zu hohen Anteil an aktiven Füllstoffen weisen dagegen einen überproportionalen Abrieb auf. Zu den aktiven Füllstoffen gehört der zuvor erwähnte Ruß sowie gefäll-

te Kieselsäure. Dagegen führen inaktive, nicht verstärkende Füllstoffe nur zu einer "Verdünnung" der Polymermatrix. Dies führt zu einer Abnahme der Bruchenergie, jedoch zu einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Gasundurchlässigkeit. Zu den inaktiven Füllstoffen gehören Kreide, Weichkaolin oder auch Talkum. Weiterhin haben Form und Größe der Füllstoffpartikel einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats. Verstärkende Füllstoffe weisen einen Partikeldurchmesser zwischen 10 und 100 nm auf, inaktive Füllstoffe dagegen einen Partikeldurchmesser von 500 bis 1000 nm. Die für den positiven Effekt der Füllstoffe auf die Materialeigenschaften verantwortliche Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung nimmt mit steigender Partikeloberfläche zu. Neben den Eigenschaftsänderungen wird durch den Einsatz von Füllstoffen eine Kostensenkung der Kautschukmischung erreicht, insbesondere durch die inaktiven Füllstoffe [13, 57].

Weichmacher und Verarbeitungshilfsstoffe:

Eine weitere Mischungskomponente stellt die Gruppe der Weichmacher dar. Sie werden unterteilt in Mineralölweichmacher, synthetische Weichmacher wie Phthalsäureester oder substituierte Phosphorsäure und Weichmacher aus Naturprodukten wie Harze, Pflanzenöle oder Leime. Weichmacher sind niederviskose Substanzen, die eine ähnliche Polarität wie das Polymer aufweisen und somit eine gute Löslichkeit im Kautschuk besitzen. So eignen sich paraffinische Weichmacher gut für unpolare Kautschuke wie EPDM oder IIR. Naphthenische Weichmacher sind gut mit schwach polaren Kautschuken wie NR oder SBR verträglich und aromatische oder synthetische Weichmacher werden bevorzugt für polare Kautschuke wie CR oder NBR eingesetzt. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Kautschuk erhöhen sie die Beweglichkeit und Mobilität der Polymerketten gemäß der Theorie des freien Volumens. Durch die ähnlichen Löslichkeitsparameter von Kautschuk und Weichmacher erfolgt die Bildung eines homogenen Systems, es kommt zur Abnahme der Viskosität und Erniedrigung der Glasübergangstemperatur. Die Abnahme des T_g ergibt sich durch die Erhöhung des freien Volumens, welches die Kettenbeweglichkeit der Molekülketten oberhalb der Glasübergangstemperatur erhöht. Die Weichmachermoleküle platzieren sich zwischen den Makromolekülen des Polymers und erniedrigen dadurch die Anzahl an freien Valenzen in der Struktur. Daraus resultiert die Erhöhung des Molekülabstandes, dementsprechend die Erhöhung des freien Volumens und folglich die Erniedrigung der Glasübergangstemperatur [108]. Eine Verträglichkeit von Kautschuk und Weichmacher ist gegeben, wenn die Differenz der Löslichkeitsparameter im Allgemeinen im Bereich von $\pm 10\%$ liegt [13]. Mit steigendem Gehalt an Weichmachern nehmen die Spannungswerte und die Härte von Vulkanisaten ab, die Elastizität und die Kälteflexibilität dagegen zu. Weichmacher sollen die Viskosität von Gummimischungen, die z. B. im Spritzguss angewendet werden, für eine bessere Verarbeitbarkeit herabsetzen. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung nimmt die Wirksamkeit der Weichmacher in folgender Reihe ab: linear > verzweigt > cyclisch. Berücksichtigt werden muss, dass peroxidisch vernetzte Vulkanisate ohne Mineralölweichmacher eine höhere Vernetzungsdichte aufweisen als die entsprechenden Vulkanisate mit Ölen. Das ist darauf zurückzuführen, dass Wasserstoffatome an einem tertiären Kohlenstoffatom oder an einer Benzylgruppe des Weichmachers sehr leicht mit Peroxiden reagieren, was zu einer Radikalbildung am Koh-

lenstoffrest des Weichmachers führt. Da diese Reaktion aber vernetzungsaktiv ist, kann damit der "Peroxidverbrauch" und somit die geringe Vernetzungsdichte bei mineralöhlhaltigen Vulkanisaten begründet werden. Somit erklärt sich auch die starke Abhängigkeit der Vernetzungsdichte vom Typ des eingesetzten Weichmachers. Kautschukmischungen, die aromatische Weichmacher beinhalten, lassen sich nicht peroxidisch vernetzen, da diese, wie zuvor bereits erwähnt, mit den Radikalen vernetzungsaktive Reaktionen eingehen [109] oder weil die Heteroatome (z. B. N, O) der Öle mit den Peroxiden unter Radikalbildung reagieren und somit die Peroxidmenge und folglich auch die Vernetzungsdichte reduzieren [110].

Fettsäuren, Fettsäureester, Metallseifen oder Fettalkohole sind mögliche Verarbeitungshilfsstoffe. Diese fungieren als Gleitmittel zwischen den Polymerketten. Ihre Struktur erlaubt die Funktion eines Verträglichkeitsvermittlers zwischen polaren und unpolaren Stoffen, da sie sowohl polare Gruppen als auch unpolare Reste aufweisen. Die Anwendung von Verarbeitungshilfsstoffen führt zur Verbesserung der Mischungshomogenität, der Fließfähigkeit und der Formstabilität. Calcium-Seifen sind für unpolare Kautschuke gut geeignet, Zink-Seifen finden bevorzugt bei polaren Kautschuken Anwendung. Fettsäuren werden dagegen überwiegend als Aktivator für Schwefel-Beschleuniger-Vulkanisate eingesetzt [13].

Alterungsschutzmittel:

Eine weitere wichtige Mischungskomponente sind die Antioxidantien / Alterungsschutzmittel (ASM), die durch Deaktivierung von Radikalen Alterungsvorgänge im Material verhindern und somit die Beständigkeit gegen Ozon, Sauerstoff und Ermüdung erhöhen sollen. Hierbei wird unterschieden zwischen präventiven Stabilisatoren wie z. B. Ruß oder Titanoxid, welche die Startreaktion und somit die Radikalbildung verhindern sollen [13]. Alterungsschutzmittel hingegen unterbrechen die Wachstumsreaktion, reagieren mit den, bei den Alterungsvorgängen entstehenden Radikalen und bilden dabei inaktive Produkte [111]. Sie werden hinsichtlich ihrer chemischen Struktur eingeteilt. Substituierte Phenole, substituierte Bisphenole sowie Benzimidazole gehören zu den nicht verfärbenden Alterungsschutzmitteln. Dihydrochinoline, Diphenylamine und Phenylnaphthylamine sind dagegen verfärbende und substituierte p-Phenylendiamine sind sogar stark verfärbende Alterungsschutzmittel [13]. Es existiert kein Alterungsschutzmittel, das gegen alle bekannten Alterungsprozesse (u. a. Sauerstoff-, Ozonalterung, Alterung in Anwesenheit von Schwermetallverbindungen) gleichzeitig die maximale Schutzleistung liefert. Die Klasse der p-Phenylendiamine bietet die beste und umfassendste Schutzwirkung, sie führt jedoch zu Verfärbungen und ist nicht für die peroxidische Vernetzung geeignet, da sie mit den Peroxidradikalen reagiert und somit zu einer deutlichen Reduzierung der Vernetzungsdichte führt. Je effektiver ein Alterungsschutzmittel Radikale abfängt, desto stärker reduziert es die Vernetzungsdichte bei der Peroxid-Vernetzung und beeinflusst damit die physikalischen Eigenschaften. Daher wurde in dieser Arbeit TMQ (Gruppe: Dihydrochinoline) als Alterungsschutzmittel verwendet. Es stellt eine geringe Funktionalität für eine radikalische Wasserstoffabstraktion dar und führt somit nur zu einer geringen Reduzierung der Vernetzungsdichte. TMQ zeichnet sich durch eine hervorragende Oxidations- und Wärme-

schutzwirkung aus, jedoch bietet es keinen Ozonschutz. Dieser kann nur bei ausreichender Fähigkeit der Migration der Substanz durch das Vulkanisat vorliegen. Diese Eigenschaft ist allerdings bei hochmolekularen und verzweigten Verbindungen, und somit auch beim TMQ nicht vorhanden. TMQ besitzt weiterhin eine sehr lange Wirkung, da die Flüchtigkeit sehr gering ist. Sterisch gehinderte Phenole bieten einerseits die geringste Schutzwirkung, andererseits werden sie, da sie das Vulkanisat kaum verfärben, zur Herstellung von hellen Produkten sowie in Produkten mit Lebensmittelkontakt eingesetzt [13]. Die Dosierung von Alterungsschutzmitteln liegt bei 1 - 3 phr.

Die Reaktion von Alterungsschutzmitteln (Radikalfängern) beruht im Allgemeinen auf einer Wasserstoff-Abstraktion der NH-Gruppe von den gebildeten Radikalen. Abbildung 3-23 zeigt den Reaktionsmechanismus für TMQ.

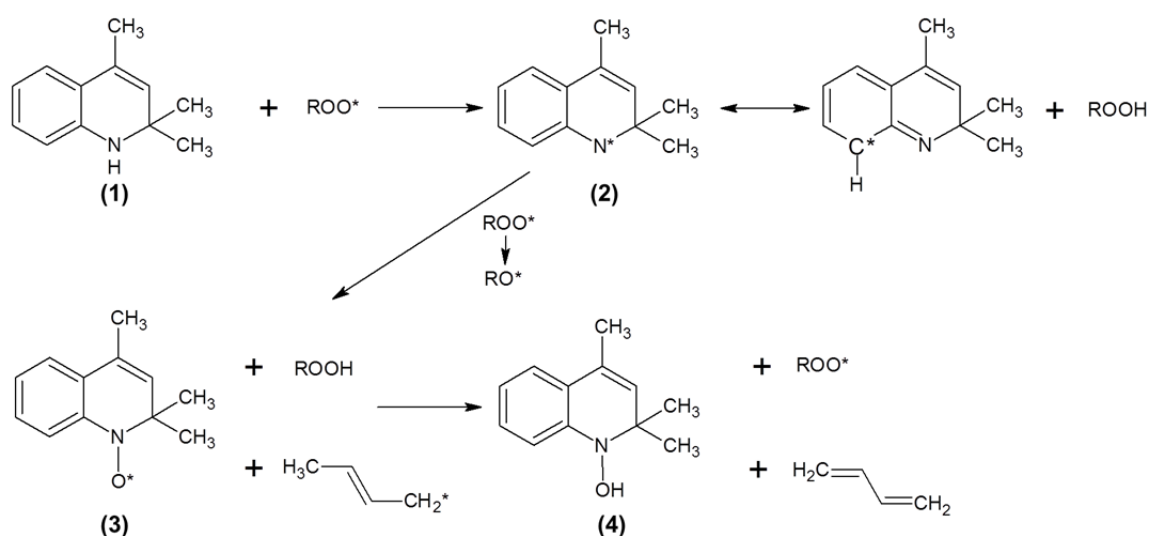


Abbildung 3-23: Wirkprinzip eines Alterungsschutzmittels am Beispiel von TMQ

Im ersten Schritt reagiert das TMQ (1) mit den bei der Oxidation gebildeten Peroxoradikalen unter H-Abstraktion und Bildung eines Stickstoffradikals (2) sowie eines Hydroperoxids. Dieses Radikal kann elektronisch und sterisch stabilisiert werden und ist daher nicht mehr reaktiv genug, um eine weitere Kettenreaktion zu starten. Die Abbruchsreaktion erfolgt über die weitere Reaktion mit Peroxoradikalen unter Bildung eines Nitroxylradikals (3), das wiederum durch Reaktion mit einem Hydroperoxid oder einem Alkylradikal ein Hydroxylamin bildet. Durch diese sich wiederholenden Reaktionen werden die, bei den Alterungsvorgängen gebildeten Radikale desaktiviert und das Elastomer wird vor radikalischen Angriffen und damit vor einer Alterung geschützt [112].

3.8 Charakterisierung von Netzwerken und der Vernetzungsreaktion

3.8.1 Rheometrie

Für die Charakterisierung der Vernetzungsreaktion ist die Bestimmung der Vernetzungsdichte und -effizienz unerlässlich. Für die Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und der Vernetzungskinetik wird das Rheometer verwendet. Die Rheometrie stellt eine der

wichtigsten und schnellsten Grundlagenmethoden dar. Sie beschreibt den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion unter isothermen Bedingungen. Die Mischungsprobe wird zwischen zwei kreisförmige, beheizte Metallplatten eingepresst und durch eine oszillierende Bewegung geschert. Die untere angetriebene Matrize bewegt sich oszillierend mit konstanter Frequenz und Amplitude, die obere Matrize misst die, durch den Verformungswiderstand der Probe hervorgerufene Kraft als Gegendrehmoment.

Als Ergebnis der Messung wird die, durch den Verformungswiderstand der Probe entstehende Kraft als Drehmoment gegen die Zeit aufgetragen. Es wird eine Vernetzungsisotherme gemessen, die den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion der Probe beschreibt [84]. Die registrierte Drehmomentdifferenz ($S_{\max} - S_{\min} = \Delta S$) beschreibt näherungsweise die Vernetzungsdichte zum entsprechenden Zeitpunkt. Die Grundlage dafür basiert auf der statistischen Theorie der Gummielastizität. Sie beschreibt die Proportionalität zwischen dem Schubmodul G und der Netzbogendichte ν_e über der Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstante R .

$$G = \nu_e \cdot R \cdot T \quad (3.13)$$

Der Schubmodul ist eine Materialkonstante, die die lineare elastische Verformung eines Materials infolge einer Schubspannung angibt. In Kapitel 3.5.1 wurden die unterschiedlichen Phasen, die während der Vernetzungsreaktion ablaufen, anhand einer beispielhaften Vulkameterkurve (vergl. Abbildung 3-9) bereits erläutert.

Für den Vulkanisationsprozess von Elastomerbauteilen ist die Vulkametermessung unerlässlich, da sie die Zeit liefert, die die Kautschukmischungen beim Vulkanisationsvorgang benötigen, um eine Vernetzung von 90 % zu erzielen. Dabei muss die Temperatur der Vulkametermessung und der anschließenden Vulkanisation übereinstimmen.

Neben der Drehmomentdifferenz und der Vulkanisationszeit liefert die Vulkametrie Kennwerte der Reaktionskinetik, wie z. B. die Inkubationszeit t_i , die Reaktionsordnung n und die Umsatzgeschwindigkeitskonstante k .

3.8.2 Quellungsuntersuchungen

Vulkanisate sind dreidimensionale Netzwerke, deren Bindungen sich auch in chemisch verträglichen Lösungsmitteln nicht lösen, sondern nur zur Quellung neigen. Die Gleichgewichtsquellung von Elastomeren erfolgt somit aufgrund des Eindiffundierens von Lösungsmittelmolekülen. Durch die Quellung tritt ein Lösungsmitteldruck im Elastomer auf, das Netzwerk wird aufgeweitet und bewirkt eine Verstreckung der Netzbögen. Durch die Entropieabnahme entsteht eine Rückstellkraft im Polymer-Netzwerk, die die Triebkraft des Solvatationsprozesses ausgleicht. Daher findet eine Quellung bis zu einem Gleichgewichtszustand statt. Im Gleichgewichtszustand entspricht der Betrag der freien Mischungsenthalpie des Systems dem Betrag der elastischen freien Energie des Netzwerkes [43, 113].

$$\Delta G_m = \Delta G_{el} \quad (3.14)$$

mit

ΔG_m = Änderung der molaren Gibbs'schen Mischungsenergie

ΔG_{el} = Änderung der elastischen freien Energie (Verstreckung des Netzwerkes)

Das bedeutet, dass die zur Überwindung der elastischen Rückstellkräfte der Netzbögen aufgebrauchte Energie im Gleichgewichtszustand durch die Wechselwirkungsenergie zwischen Lösungsmittelmolekülen und Polymerkettensegmenten gerade kompensiert wird. Der Quelldruck und die Rückstellspannung des Elastomers sind gleich. Dabei gilt, je besser die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen sind, desto höher ist die Lösungsmittelaufnahme und der Beitrag der freien Mischungsenthalpie.

Die Gleichgewichtsquellung nutzt damit die reziproke Abhängigkeit zwischen Vernetzungsdichte (Netzbogendichte v_e) und dem Quellgrad Q eines Elastomers in einem geeigneten Lösungsmittel ($v_e \sim 1/Q$). Aus der Massendifferenz der gequollenen m_1 und der ungequollenen Probe m_2 berechnet sich der Quellgrad [114]:

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (3.15)$$

mit

Q = Quellgrad / -

m_1 = Masse der gequollenen Probe / g

m_2 = Masse der ungequollenen Probe / g

Für die freie Mischungsenthalpie wird die Gleichung nach Flory und Huggins [115] und für die freie elastische Energie die Flory-Rehner Gleichung gesetzt [116], damit folgt für die Netzbogendichte v_e :

$$v_e = \frac{\ln(1 - \Phi_r) + \Phi_r + \chi \cdot \Phi_r^2}{V_0(\Phi_r^{1/3} - \frac{1}{2}\Phi_r)} \quad (3.16)$$

mit

v_e = Netzbogendichte / mol/cm³

V_0 = Molvolumen des Lösungsmittels / cm³/mol

χ = Huggins'scher Wechselwirkungsparameter / -

Φ_r = Volumenfraktion im gequollenen Gel / -

$$\Phi_r = \frac{1}{1 + \frac{\rho_p}{\rho_q} Q} \quad (3.17)$$

mit

ρ_p = Dichte des Polymers / g/cm³

ρ_q = Dichte des Lösungsmittels / g/cm³

Bei der Oxidation von Elastomeren ändert sich die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung mit der Konsequenz, dass die alterungsbedingte Änderung der Vernetzungsdichte näherungsweise durch Quellungsmessungen nur solange bestimmt werden kann, wie der systematische Fehler (Polaritätsänderungen) kleiner ist als der statistische Messfehler.

3.8.3 Relaxationszeit-NMR

Grundlage der Charakterisierung der Vernetzungsdichte mittels magnetischer Resonanzverfahren (NMR) ist die Messung der molekularen Dynamik durch die Bestimmung der Kernspinrelaxationszeiten T_2 der in den Kohlenwasserstoffketten sich befindenden Wasserstoffatomkerne ^1H [117 - 119]. Die Relaxationseigenschaften der Protonen werden ausschließlich von der dipolaren magnetischen Wechselwirkung der ^1H -Kerne und der molekularen Beweglichkeit der Kohlenwasserstoffketten bestimmt [120]. Allgemein wird zwischen der Spin-Gitter- (T_1) und der Spin-Spin- (T_2) Relaxation unterschieden. Die T_1 -Relaxation beschreibt dabei die Rückkehr der Kernspins vom angeregten Zustand in den Gleichgewichtszustand in Längsrichtung zum Magnetfeld unter Abgabe von Energie. Die transversale Relaxationszeit T_2 beschreibt dabei den Zerfall der Kernmagnetisierung nach einer sogenannten Hahn-Echo-Anregung des Kernspinsystems. Bei dieser Art der Anregung werden in Gegenwart eines statischen magnetischen Feldes mit der Feldstärke B_0 zwei elektromagnetische Hochfrequenzimpulse p mit der Resonanzfrequenz der Protonen in kurzem zeitlichen Abstand τ auf die Probe eingestrahlt. Nach der Zeitdauer $2 \cdot \tau$ antwortet die Probe mit einem Echo. Im Detail werden Spin-Echos mit einer $90^\circ - \tau - 180^\circ -$ Echo-Pulsfolge erzeugt, die über eine Antenne detektiert, verstärkt und digitalisiert werden. Die $90^\circ - \tau - 180^\circ -$ Echo-Pulsfolge hat den Vorteil, dass störende Einflüsse von lokalen Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes durch eine Refokussierung kompensiert werden [117].

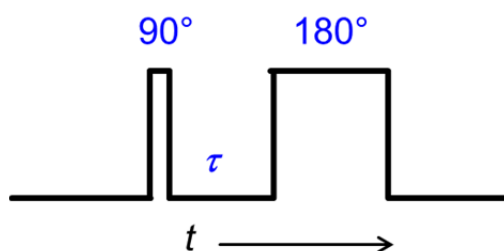


Abbildung 3-24: Schematische Darstellung der Hahn-Echo-Spin-Pulssequenz

Durch die Variation der zeitlichen Abstände τ zwischen den Hochfrequenzpulsen werden unterschiedliche Zustände des Spinsystems der Probe erfasst. Als Signal wird die Magnetisierung über der Zeit $2 \cdot \tau$ aufgetragen. Die Signalintensitäten nehmen dabei im Allgemeinen exponentiell oder entsprechend einer gaußförmig-exponentiellen Funktion ab. Ursache für die Abnahme der Signalintensität sind physikalische Wechselwirkungen in der Probe, die einerseits den Verlust der Phasenkohärenz des Spinsystems zur Folge haben, andererseits zu einer Rückkehr der Magnetisierung in das thermische Gleichgewicht füh-

ren. T_2 ist die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der transversalen Magnetisierung. Die Relaxationsprozesse sind eine Funktion der molekularen Dynamik, insbesondere langsamer Bewegungen größerer Kettensegmente, und hängen von der Mikrostruktur des Polymeren und von der physikalischen und chemischen Vernetzungsdichte ab [48, 118]. Die den zeitlichen Verlauf der Abklingkurven der Magnetisierung (Relaxation) bestimmende Zeitkonstante wird mit T_2 bezeichnet und durch folgende exponentielle Funktion definiert:

$$M(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (3.18)$$

mit

$M(t)$ = Magnetisierung zum Zeitpunkt t (nach dem Hahn-Echo)

M_0 = Magnetisierung in B_0 vor dem Puls

t = Zeit

T_2 = Spin-Spin-Relaxationszeit

Die Relaxationszeit ist die Zeit, die die Probe benötigt, um auf 37 % der Intensität der Magnetisierung zurückzufallen [121].

Einerseits spielt somit die Relaxationszeit eine wichtige Rolle, andererseits muss auch die Form der Messkurve berücksichtigt werden. Bei Elastomeren sind häufig zwei Teile zu erkennen. Die Signalintensitäten nehmen zu einem hohen exponentiellen Anteil ab und bei kurzen Zeiten ist meist zusätzlich ein gaußförmiger Kurvenverlauf zu beobachten. Somit ergibt sich bei Elastomeren oft ein gaußförmiger-exponentieller Verlauf [118, 122].

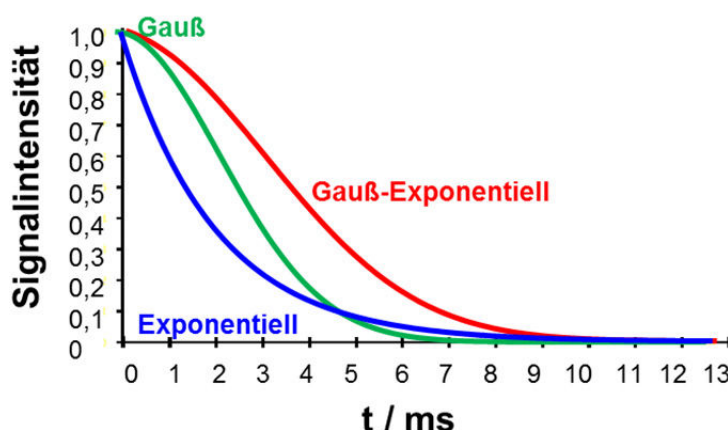


Abbildung 3-25: Schematische Darstellung der Relaxation der Signalintensitäten

Der detektierbare gaußförmige Anteil der Messkurve kann für eine direkte Berechnung der Netzbogendichte genutzt werden. Dieser Teil wird maßgeblich durch sich nicht kompensierende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Spinsystems, wie sie für Feststoffe beobachtet werden, bestimmt. Der Verlauf des exponentiellen Teils der Relaxationszeitkurve beschreibt die hochbeweglichen Anteile des betrachteten Systems, wobei insbesondere der untere Teil der Kurve niedermolekulare Komponenten charakterisiert. Bei einer geringen Kettenbeweglichkeit tritt ein schneller Abklang bei einem gaußförmigen Relaxationspro-

zess auf, was dazu führt, dass dieser Prozess nicht immer registriert werden kann. Dies zeigt eine starke Abhängigkeit von der Polymermikrostruktur, der Netzbogendichte und der daraus resultierenden Kettenbeweglichkeit.

Für die Auswertung des Signalabfalls der transversalen Magnetisierung gilt [122] :

$$M(t) = A \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{qM_2t^2}{2}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.19)$$

mit

A = Amplitude des Netzwerkanteils

t = Zeit

T_2 = Spin-Spin-Relaxationszeit

q = verbleibender Anteil des dipolaren magnetischen Moments (Charakterisierung der Beweglichkeit des Netzwerks)

M_2 = dipolares magnetisches Moment

B = Amplitude des hochbeweglichen Anteils

Die Messtemperatur liegt im Allgemeinen bei ca. 100°C oberhalb der Glasübergangstemperatur.

3.9 Alterung von Elastomeren

Die Aufklärung der ablaufenden Prozesse bei der Alterung für eine Verbesserung der Langzeit-Beständigkeit von Elastomeren ist seit Jahrzehnten von Interesse [123]. Als Alterung werden Eigenschaftsveränderungen von Werkstoffen bezeichnet, die ohne den Einsatz von Chemikalien, mit Ausnahme von atmosphärischen, auftreten [110]. Nach DIN und IUPAC wird als Alterung eine starke Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Werkstoffes durch den Einfluss der Zeit definiert [6, 7]. Phänomenologisch betrachtet äußern sich diese Vorgänge in einer von der Oberfläche an beginnenden Versprödung des Materials, je nach Typ des Polymers oder des Elastomers und den Umgebungsbedingungen auch in einer Erweichung des Materials. Ebenso können Verrottungs-, Zermürbungs- oder Ermüdungserscheinungen auftreten. In Abhängigkeit der Alterungsbedingungen kann es auch zu einer vollständigen Degradation des Materials bis zur Bildung einer hochviskosen Flüssigkeit kommen. Ungesättigte Gruppen in den Hauptketten der Dien-Kautschuke besitzen eine große Empfindlichkeit gegen die Einwirkung von Sauerstoff, Ozon und andere reaktionsfähige Substanzen [124].

Mechanistisch werden je nach Anwendung des Werkstoffs und somit unter Berücksichtigung der Art der Exposition folgende Alterungsvorgänge unterschieden:

- Thermische Alterung (anaerob)
- (Thermisch)-oxidative Alterung (aerob)
- Beschleunigte Oxidation durch Schwermetalle (Kautschukgift-Alterung)
- Einwirkung durch mechanische Beanspruchung (Ermüdung)

- Einwirkung von Ozon
- Einwirkung von UV-Strahlung (Lichtalterung)
- Alterung in Gegenwart von Wärme und Feuchtigkeit (Dampfalterung, Hydrolyse)

Abbildung 3-26 zeigt am Beispiel einer Solarzelle den Prozess der Alterung. Es ist eine deutliche Braunfärbung aufgrund von Wasserdampflagerung und der daraus resultierenden Hydrolyse des Ethylen-Vinylacetat-Elastomers sichtbar.

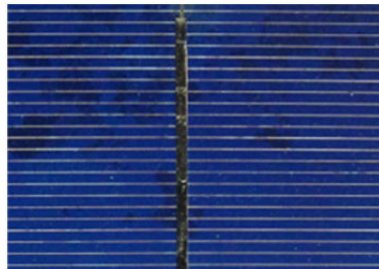


Abbildung 3-26: Alterungserscheinung an einer Solarzelle; Wasserdampflagerung (14 Wochen, 85°C, 85 % Luftfeuchtigkeit) [125]

Schon Spuren (0,001 %) von Schwermetallen wie Mangan- oder Kupferverbindungen können eine Autooxidation der Polymere und Elastomere hervorrufen und erheblich beschleunigen. Besonders NR und IR sind sehr empfindlich. Ebenfalls sind Verbindungen von Nickel, Kobalt oder Eisen(II) als Kautschukgifte bekannt. Kautschukgifte müssen in einer im Polymer löslichen Form vorliegen, um die Alterung beschleunigen zu können [110]. Rissbildung an der Elastomeroberfläche oder die vollständige Zerstörung des Materials treten auf, wenn ein Werkstoff einer andauernden mechanischen Spannung unterworfen wird. Höhere Temperaturen, höhere Frequenzen und Verformungsamplituden erhöhen die Rissbildung des Materials [126]. Geringe Mengen Ozon (O_3), die in der Atmosphäre vorliegen, führen bei Dehnung des Materials ebenfalls zur Rissbildung, jedoch sind vollständig gesättigte Elastomere beständig gegenüber Ozon [127]. Verantwortlich für die Ozonschädigung ist eine elektrophile Addition des Ozons an eine Doppelbindung des Polymers.

Die thermische wie auch die thermisch-oxidative Alterung werden in den Kapiteln 3.9.1 und 3.9.2 näher erläutert und bleiben daher an dieser Stelle unberücksichtigt.

In der Regel treten Überlagerungen der unterschiedlichen chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse auf. So kann in der Praxis keine thermische Alterung unter Ausschluss von Sauerstoff auftreten, da eine Vermeidung von Sauerstoff fast immer ausgeschlossen ist. Ebenso ist bei mechanisch-dynamischen Beanspruchungen, die zur Ermüdungsrissbildung führen, einerseits die Anwesenheit von Sauerstoff nicht auszuschließen, andererseits kommt es infolge der Energiedissipation zu einer Erwärmung des Materials. Dies resultiert neben der mechanischen und oxidativen Alterung auch in einer thermischen Alterung.

Die Eigenschaftsänderungen wie die Abnahme der Reißdehnung und der Elastizität des Werkstoffes sind irreversibel [128]. Zur Charakterisierung und Beurteilung von Bauteilen und vor allem um Lebensdauervorhersagen machen zu können, werden Alterungstests

unter definierten Bedingungen gemäß der geltenden ISO-Norm in Form von Kurzzeitprüfungen durchgeführt [129, 130]. Damit kann jedoch nur eine Beurteilung bezüglich der Änderung gegenüber dem unbeschädigten Prüfkörper erfolgen. Es können keine detaillierten Aussagen bezüglich der Mechanismen des Alterungsprozesses, dem Einfluss der Polymerstruktur sowie der übrigen Mischungskomponenten getroffen werden.

3.9.1 Thermische Alterung

Eine rein thermische Alterung kann ausschließlich in Abwesenheit von Sauerstoff stattfinden. Durch die Temperaturerhöhung können Veränderungen der Vernetzungsdichte und der Netzknotenstruktur sowie die thermische Degradation des Polymers auftreten. Die Veränderung der Vernetzungsdichte ergibt sich durch die Fortführung der inter- und intramolekularen Vernetzung. Es kommt somit zu einer Nachvernetzung und daraus resultierend zu einer Versprödung des Materials. Bei schwefelvernetzten Vulkanisaten ergibt sich durch die geringe thermische Stabilität der polysulfidischen Netzknoten eine Umwandlung zu kürzeren di- oder monosulfidischen Strukturen. Weiterhin ist eine Reversion des Materials bei Vulkametermessungen zu beobachten [131].

Eine thermische Alterung in Medien wie Dampf oder Öl kann auch unter Ausschluss von Sauerstoff zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des Vulkanisats führen. So erfolgt durch Hydrolyse ein Abbau von wasserempfindlichen Strukturen, z. B. bei Polyurethanen, Polysiloxanen oder Polycarbonaten [110].

3.9.2 Thermisch-oxidative Alterung

Bei der thermisch-oxidativen Alterung werden Bindungen angegriffen, die für Autooxidation am anfälligsten sind. Daher ist die thermisch-oxidative Beständigkeit eines Elastomers stark von der chemischen Mikrostruktur des Polymers, dem Sättigungsgrad und der Zusammensetzung der Mischung abhängig. Die Alterungsbeständigkeit von ungesättigten Kautschuken mit einer hohen Anzahl an reaktiven Doppelbindungen (z. B. NR oder BR) ist deutlich geringer als bei Polymeren mit einer gesättigten Hauptkette (z. B. EPDM). Auch weist ein Butylkautschuk (BR) eine bessere Beständigkeit als ein Naturkautschuk (NR) auf, da die Methyl-Seitengruppen des NRs die Aktivität der Doppelbindungen und somit auch die Anfälligkeit gegenüber Oxidation erhöhen. Der gleiche Effekt ist bei dem in dieser Arbeit verwendeten EPDM zu erkennen. Polypropylen zeigt eine geringere Alterungsbeständigkeit als Polyethylen, da die tertiären C-Atome des Polypropylens aufgrund reduzierter Stabilität der C-C-Bindung (+I-Effekt) der Methylgruppe anfälliger für die Bildung von Radikalen sind. Ein erhöhter Propylen-Anteil führt somit zu einer geringeren thermisch-oxidativen Beständigkeit. Die Reaktion mit Sauerstoff basiert auf einer radikalischen Kettenreaktion, die zur Degradation, Versprödung, Erweichung und Cyclisierung führen kann. Die Reaktionen erfolgen durch die Initiierung von Sauerstoff und Radikalen, die weiterhin komplexe Folgereaktionen durchlaufen. Bolland und Gee veröffentlichten einen radikalischen Oxidationsmechanismus [132 - 134], der entscheidend zum Verständnis des Alterungsverhaltens beigetragen hat und auch heute noch die Grundlage weiterer Studien zum

Thema Alterung von Polymeren und Elastomeren bildet [2, 111, 112, 135]. Im Folgenden sollen die als Bolland-Mechanismus [136] bezeichneten Reaktionen der thermisch-oxidativen Alterung erläutert werden. Durch die Betrachtung von Modellen mit geringen Molmassen gestaltet sich die Analyse etwas einfacher. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten von ungesättigten Verbindungen und einer komplexen Reaktionskinetik, verursacht durch simultane Folge- und Parallelreaktionen, ist es jedoch schwierig, die einzelnen Vorgänge der thermisch-oxidativen Alterung getrennt voneinander zu betrachten [137, 138].

3.9.3 Bolland-Mechanismus

Der Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung wird auch als Bolland-Mechanismus bezeichnet. Bolland beschreibt systematische Untersuchungen zum Alterungsverhalten anhand von unterschiedlichen Linoleaten und mit Squalen als Modellsubstanz unter der Beteiligung von Hydroperoxiden. Der Reaktionsmechanismus unterliegt somit einer Autooxidation [133], welche für Polymere u. a. von Bateman [139, 140] weiterentwickelt, aber auch von anderen Wissenschaftlern anerkannt und bestätigt wurde [2, 111, 123, 135, 141].

Im Folgenden werden allgemein die zugrunde liegenden Mechanismen beschrieben. Die Reaktionsmechanismen der thermisch-oxidativen Alterung beruhen auf radikalisch initiierten Kettenreaktionen, die zum Abbau der Polymerkette führen [137]. Diese unterziehen sich den typischen Reaktionsschritten der Initiierung, Propagierung und Terminierung [111, 133, 134, 140].

Ketteninitiierung:

Abbildung 3-27 zeigt das Schema der Initiierungsreaktion. Die Startreaktion kann u. a. durch mechanische Energie, UV-Strahlung oder Wärme ausgelöst werden und basiert auf der Abstraktion von Wasserstoff (1) oder auf einer homolytischen Bindungsspaltung unter der Bildung von Radikalen (2). Die Übertragung der Bindungselektronen erfolgt gleichmäßig auf die gebildeten Radikale.

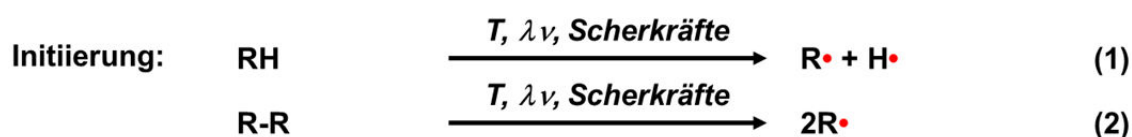


Abbildung 3-27: Ketteninitiierungsreaktion

Der Zerfall in Radikale stellt als Initiierung die wichtigste Reaktion dar, sie benötigt eine hohe Aktivierungsenergie.

Propagierung / Fortpflanzungsreaktion:

Nach der Initiierung folgen die Reaktionen der Kettenfortpflanzung (Abbildung 3-28). Dabei reagieren die gebildeten Radikale mit Sauerstoff zu Peroxoradikalen (3) (exotherme Reak-

tion). Diese bilden durch die Reaktion mit einer Polymer-/Kohlenwasserstoffkette unter Wasserstoff-Abstraktion labile Hydroperoxide und weitere Alkylradikale (4).

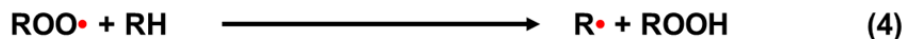
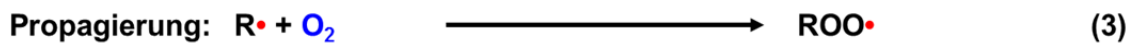
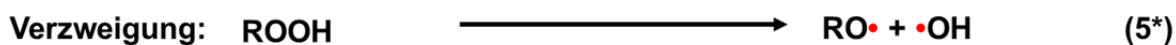


Abbildung 3-28: Kettenfortpflanzungsreaktionen

Die Reaktion der Radikale mit Sauerstoff ist eine sehr schnell ablaufende Reaktion mit einer Aktivierungsenergie E_a von 21 bis 25 kJ/mol. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt die Bildung der Hydroperoxide (4) dar, dessen Geschwindigkeitskonstante k von der chemischen Struktur des Polymers abhängig ist sowie die Stabilität des zu bildenden Radikals bestimmt.

Durch die Bildung der Hydroperoxide liegt eine autokatalysierte Reaktion vor, da die Hydroperoxide durch homolytische Bindungsspaltung wie auch die Alkylradikale die Kettenreaktion fortsetzen können. Scott hat ebenso die Untersuchungen von Bolland fortgeführt und drei mögliche Reaktionen des Hydroperoxid-Zerfalls diskutiert [138]. Der unimolekulare homolytische Zerfall der sehr labilen Hydroperoxide führt zur Bildung eines Alkoxyradikals und Hydroxyradikals (5). Weiterhin hat Scott die bimolekulare Reaktion zweier Hydroperoxide unter der Bildung eines Peroxoradikals, eines Alkoxyradikals sowie Wasser erläutert (6). Ebenso kann eine Reaktion zwischen einem Hydroperoxid und einem Kohlenwasserstoff (Polymer) erfolgen. Diese bimolekulare Reaktion führt zu einem direkten Kettenabbau unter der Bildung eines Peroxoradikals und eines Alkylradikals (7). Die gebildeten Alkoxy- und Hydroxyradikale (5) können in die Propagierungsreaktionen eingreifen und durch Reaktion mit der Kohlenwasserstoffkette entweder ein Alkohol (8) oder Wasser und ein Alkylradikal (9) bilden.



*Beschleunigungsreaktion (autokatalytisch)

Abbildung 3-29: Kettenverzweigungsreaktionen

Eine verbesserte Oxidationsstabilität wird durch eine endotherme Hydroperoxidbildung, wie es in gesättigten Polymeren vorliegt, erzeugt. Dort liegen bei linearen Polymerketten keine destabilisierenden Struktureinflüsse vor. Das Hammond-Postulat beschreibt, dass

bei endothermen oder schwach exothermen Reaktionen späte Übergangszustände vorliegen und daher thermodynamisch günstigere Produkte gebildet werden. Dies stimmt mit Bolland überein, dass die Struktur der Polymer-/Kohlenwasserstoffkette (RH) die Struktur der Hydroperoxidprodukte stark beeinflusst [134]. Insgesamt ist die Wasserstoff-Abstraktion durch ein Peroxoradikal für die meisten Polymere eine endotherme, durch Alkoxyradikale schwach exotherme und durch Hydroxyradikale stark exotherme Reaktion. Weiterhin beeinflussen die Struktur des Hydroperoxids und des Kohlenwasserstoffs sowie die zugrundeliegenden Bedingungen, welche der drei Reaktionen ((5) bis (7)) bevorzugt abläuft. Der unimolekulare Zerfall ist bei geringen Konzentrationen und hohen Temperaturen bevorzugt. Umgekehrt laufen bimolekulare Reaktionen favorisiert bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen ab. Alkylhydroperoxide reagieren hingegen unter Wasserstoff-Abstraktion. Ist diese nun wie bei Polydienen energetisch begünstigt, findet Reaktion (7) begünstigt statt [138]. Dies führt zum Bruch der Polymerkette.

Terminierung:

Die Kettenreaktion wird z. B. durch die Rekombination zweier Radikale unter Bildung einer stabilen C-C-Verknüpfung gestoppt (10). Dies führt zu einer Nachvernetzung des Materials. Ebenso können zwei Peroxoradikale (11) bzw. ein Peroxoradikal mit einem Alkylradikal zu einem Dialkylperoxid reagieren (12). Die Reaktion eines Alkoxyradikals mit einem Alkylradikal führt zur Bildung eines Ethers (13). Die Kettenspaltungsreaktion eines Alkylradikals (14) zeichnet sich durch die Klebrigkeit des Materials aus und führt wie die Reaktionen (11) bis (13) zur Ausbildung ineffektiver Nebenprodukte.

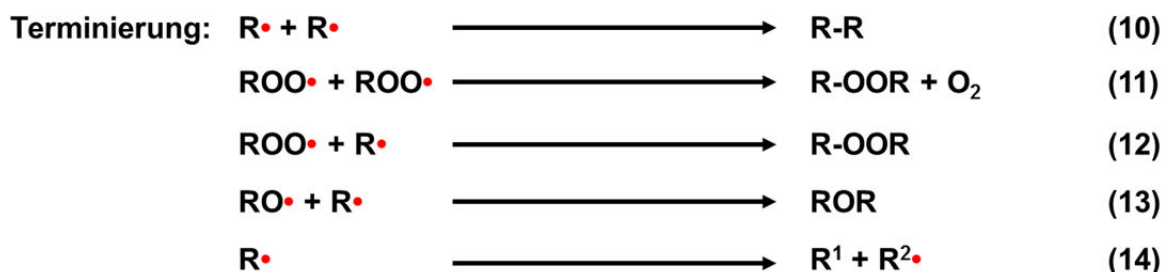


Abbildung 3-30: Abbruchreaktionen

Die in den Reaktionen (11) und (12) gebildeten Dialkylperoxide können wiederum über eine Disproportionierung gestoppt werden.

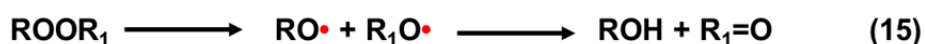


Abbildung 3-31: Disproportionierungsreaktion

Weiterhin können in Gegenwart von Metallionen die Radikale oxidiert werden, so dass z. B. aus primären und sekundären Alkoxyradikalen Aldehyde oder Ketone gebildet werden [142]. Die Betrachtung der Wechselwirkungen des Peroxoradikals bei der Terminierungsreaktion war der Schwerpunkt der Untersuchungen von Russell zur Autooxidation [143].

Die Reaktionsprodukte der Oxidation von Cumol und Ethylbenzol untersuchte er mittels des Deuterium-Isotopen-Effekts. Anhand der Ergebnisse konnte er postulieren, dass Peroxoradikale und Hydroperoxide ein hoch energetisches Zwischenprodukt bilden, das sich durch eine Sauerstoffkette auszeichnet (16).

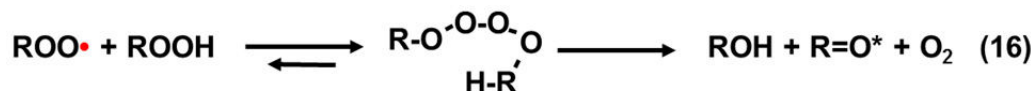


Abbildung 3-32: Bildung eines cyclisch intermediären Zustandes

Dieses Zwischenprodukt bildet einen cyclisch intermediären Zustand, der wiederum im Gleichgewicht mit den Edukten steht. Die Bildung der Produkte beruht auf einem langsamen und irreversiblen Zerfall. Die funktionellen Hydroxyl- und Carbonylgruppen der gebildeten stabilen Produkte sind mittels Infrarotspektroskopie nachweisbar [112]. Diese Methode hat sich für qualitative sowie quantitative Bestimmungen von Strukturänderungen bewährt [144 - 146] und stellt daher eine oft angewendete Methode für Untersuchungen der thermisch-oxidativen Alterungsprozesse von Polymeren dar. Im Jahr 1935 haben Stair und Coblenz die Anwesenheit von OH-Gruppen bei gealtertem Naturkautschuk mittels IR-Spektroskopie nachweisen können [144]. Ebenso konnte Lady et al. [145] an Untersuchungen von Butyl-Melamin-Formaldehyd-Harz die Bildungen von funktionellen Gruppen in Abhängigkeit der Temperatur und der Oxidationszeit zeigen und mittels IR-Spektroskopie nachweisen. Gonon zeigte am Beispiel von Styrol-Isopren-Copolymeren die Zunahme der Hydroxylbanden im Bereich von 3600 bis 3100 cm^{-1} und Carbonylbanden bei 1720 cm^{-1} (vergl. Abbildung 3-33) [146]. Eine Zunahme der CH-Deformationsschwingung bei 1500 bis 700 cm^{-1} wurde mit Kettenspaltungsreaktionen erklärt.

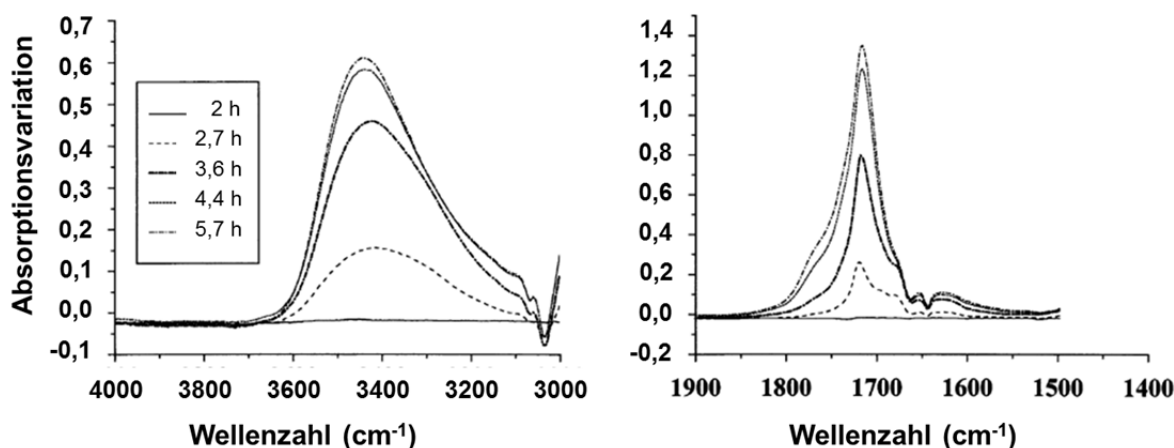


Abbildung 3-33: Änderung der IR-Banden der funktionellen Gruppen des Styrol-Isopren-Copolymers durch Photooxidation (7 h, $\lambda \geq 300 \text{ nm}$, 60°C); *links*: Zunahme der IR-Bande der Hydroxylgruppe, *rechts*: Zunahme der IR-Bande der Carbonylgruppe

Wie in Kapitel 2.2 erläutert, soll die Untersuchung der Reaktionsprodukte der peroxidischen Vernetzungsreaktion erfolgen. Hoff und Jacobsen detektierten und quantifizierten mittels Headspace-GC-MS die Oxidationsprodukte von Polypropylen [147]. Als Hauptzerfallsprodukte konnten hier Aldehyde, aber auch Ketone, Säuren, Alkohole und Wasser detektiert werden. Die Bildung von Ketonen deutet auf eine Wasserstoff-Abstraktion am tertiären Kohlenstoffatom von Propylen hin. Mowery et al. konnten diese These durch selektive ^{13}C -Isotopenkennzeichnung an dünnen Polypropylen-Filmen bestätigen [148]. Die hauptsächlich detektierten Oxidationsprodukte resultieren von einem energetisch am leichtesten zu abstrahierenden Wasserstoff eines tertiären Kohlenstoffatoms. So konnte die Bildung von tertiären Hydroperoxiden und Dialkylperoxiden bestätigt werden, jedoch nicht die Bildung von Peroxiden oder Alkoholen von einem sekundären Kohlenstoffatom oder von der Methylposition.

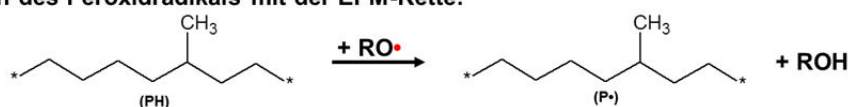
3.9.4 Thermisch-oxidative Alterung von EP(D)M

Aus den Darstellungen der Reaktionsmechanismen der peroxidischen Vernetzung (Kapitel 3.5.3) und des Bolland-Mechanismus (Kapitel 3.9.3) wird deutlich, dass die Peroxidvernetzung und die thermisch-oxidative Alterung als radikalische Prozesse in direkter Konkurrenz zueinander stehen. Erfolgt beim EP(D)M eine peroxidische Vernetzung, so können ein Restgehalt an Peroxid oder auch dessen Reaktionsprodukte den Alterungsprozess initiieren. Besonders kritisch ist bei der Vernetzung die Anwesenheit von Sauerstoff anzusehen, die zur Bildung von zusätzlichen Peroxoradikalen ($\text{ROO}\bullet$) führt. Abbildung 3-34 zeigt den Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von EPM unter Bildung von Hydroperoxiden.

Spaltung des Peroxids (ROOR):



Reaktion des Peroxidradikals mit der EPM-Kette:



Reaktion des Polymerradikals mit O_2 und Weiterreaktion mit einer weiteren EPM-Kette (PH) unter Bildung von Hydroperoxiden:

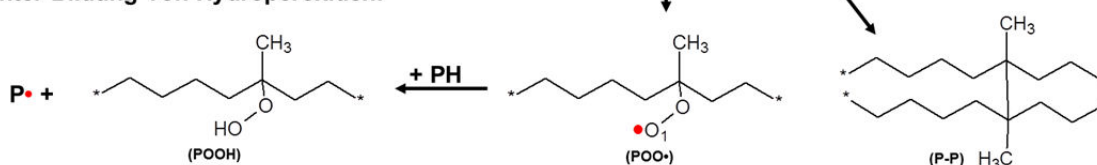


Abbildung 3-34: Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung: Bildung von Hydroperoxiden an der EPM-Kette

Nakayama et al. und Bender et al. stellten mögliche Reaktionsschritte u. a. Kettenspaltungsreaktionen für die Weiterreaktion der Hydroperoxide unter Bildung von Ketonen oder

anderen ineffektiven Nebenprodukten dar, die in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zur Erweichung oder Versprödung des Materials führen, da Produkte mit niedrigen Molmassen gebildet werden [149, 150].

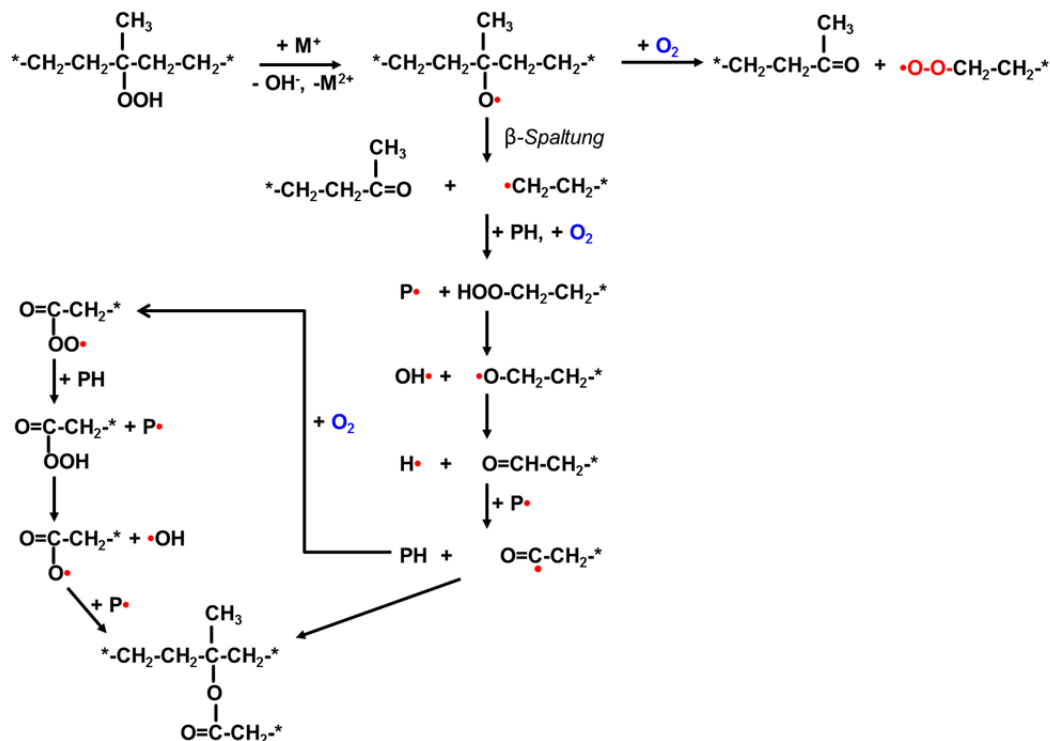


Abbildung 3-35: Mögliche Weiterreaktion der gebildeten Hydroperoxide bei der Vernetzung von EPM mit DCP [149, 150]

Peroxidvernetzte Elastomere werden in der Praxis nach der Vulkanisation getempert, um Restgehalte an Peroxid und Reaktionsprodukte zu entfernen. Jedoch wird das Tempern bei Temperaturen oberhalb von 100°C durchgeführt und stellt somit für das Vulkanisat eine weitere thermisch-oxidative Belastung dar, sodass erneut radikalisch initiierte Alterungsprozesse hervorgerufen werden können.

Der Einfluss des Typs und des Gehalts vom Termonomer auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von EPDM ist in einigen Studien untersucht worden [151 - 154]. Die Oxidation wird an den ENB-Gruppen gestartet und kann je nach Bedingungen bis zur Ethylen-Propylen-Kette voranschreiten. Die Anwesenheit einer ENB-Gruppe soll zur Bildung von sekundären und tertiären Hydroperoxiden führen [151].

Weiterhin konnten Snijders et al. bei unvulkanisiertem [152] sowie bei mit DCP vernetztem [155] EPDM eine Verschlechterung der UV-Stabilität mit zunehmendem ENB-Gehalt zeigen. Diese Erkenntnis ist auch für unvernetztes EPDM mit DCPD als Termonomer zu beobachten. Es konnte auch gezeigt werden, dass EPDM mit ENB weniger empfindlich gegenüber Photooxidation ist als EPDM mit DCPD. Diese beiden Erkenntnisse sind in Abbildung 3-36 in einer Auftragung der IR-Absorption ($\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$) als Funktion der Dien-Konzentration dargestellt. DCPD-EPDM ist anfälliger für UV-Vernetzungsreaktionen, wohingegen bei ENB-EPDM die Kettenspaltung bevorzugt eintritt [152].

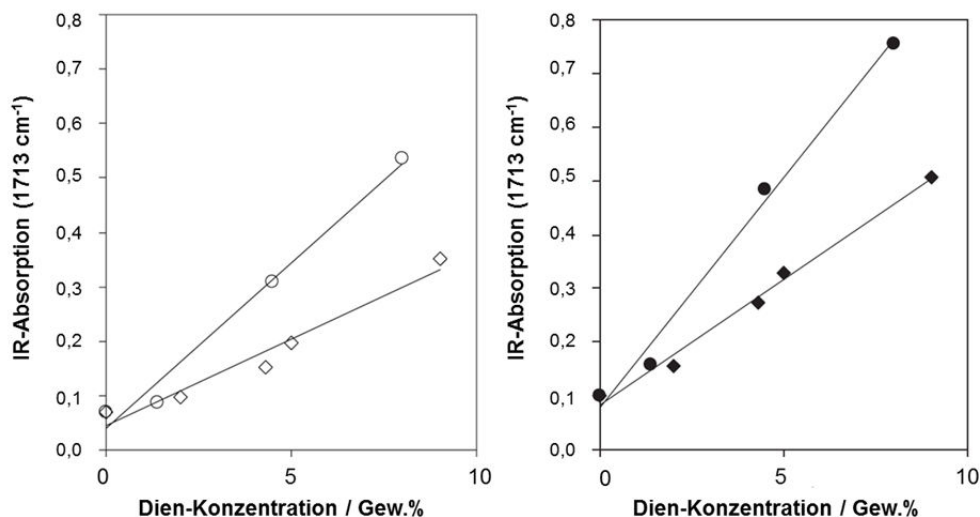


Abbildung 3-36: Auftragung der IR-Absorption (1713 cm^{-1}) als Funktion der Dien-Konzentration (in Gew. %): links: DCPD (○), ENB (◇) nach 150 h Lagerung im Weather-Ometer, rechts: DCPD (●), ENB (◆) nach 300 h Lagerung im Weather-Ometer [152]

Der Einsatz von Dicumylperoxid (DCP) zur Vernetzung von ENB-EPDM zeigt eine weitere dramatische Verschlechterung der UV-Stabilität. Bei der Vernetzung kann keine Carbonylbande als Signal der Oxidation detektiert werden. Die Lagerung unter UV-Licht zeigt jedoch, dass mit steigender DCP-Konzentration die UV-Stabilität abnimmt [155]. Dies wird in Abbildung 3-37 in der Auftragung der Carbonylbande ($\nu = 1713\text{ cm}^{-1}$) gegen die Zeit der UV-Lagerung in Abhängigkeit der DCP-Konzentration deutlich.

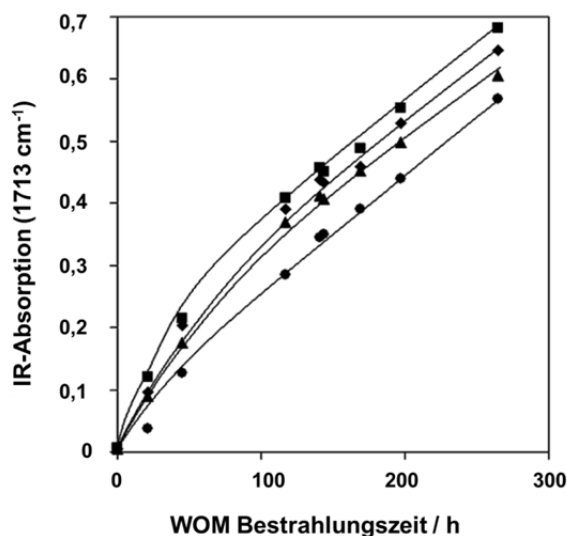


Abbildung 3-37: Auftragung der IR-Absorption (1713 cm^{-1}) als Funktion der Zeit der UV-Lagerung im Weather-Ometer mit 9,0 Gew. % ENB: 0 Gew. % DCP (●); 1,5 Gew. % DCP (▲); 2,5 Gew. % DCP (◆); 0 Gew. % DCP (■) [155]

Acetophenon wird als Reaktionsprodukt bei der Vernetzung mit DCP gebildet, kann jedoch nicht als die Ursache der beschleunigten UV-Alterung angesehen werden. Die Photooxidation in diesem Beispiel wurde bei einer Wellenlänge größer 300 nm durchgeführt, jedoch

absorbiert Acetophenon Licht unterhalb einer Wellenlänge von 300 nm [155]. Daher kann die Verringerung der UV-Beständigkeit mit steigendem DCP-Gehalt nur durch die Anwesenheit von Reaktionsprodukten aus der Vernetzung und der Alterung während der Vernetzung sowie von Restgehalten an Peroxid oder Hydroperoxid, die in der EPDM-Matrix vorliegen, erklärt werden. Je mehr Peroxid für die Vernetzungsreaktion eingesetzt wird, desto mehr Reaktionsprodukte können gebildet werden, die die UV-Stabilität verschlechtern.

Nakayama et al. führten erste Untersuchungen zum Einfluss des Restgehaltes an DCP auf das Alterungsverhalten durch. Sie zeigten, dass unvernetzter ENB-EPDM eine langsamere Degradation aufweist als untervernetzter EPDM. Weiterhin stellten sie eine schnellere Degradation des untervulkanisierten Materials fest. Zuerst lag eine Erweichung des Materials vor, die aber mit fortschreitender Alterung zu einer Verhärtung führte. Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt die mittels IR-Spektroskopie nachgewiesene Oxidation in einem offenen System ab. Das übervulkanisierte Material zeigt keine Erweichung, sondern die Versprödung. Die Durchführung dieser Untersuchungen in einem geschlossenen System zeigt keine Oxidation (Abbildung 3-38).

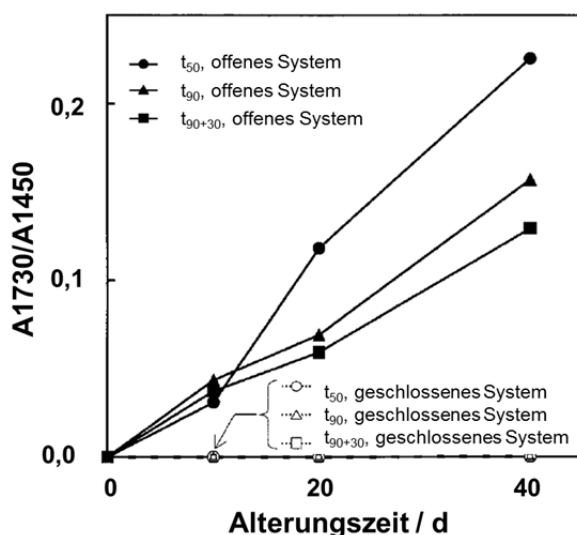


Abbildung 3-38: Auftragung der Oxidation (ATR-FTIR-Spektroskopie) gegen die Alterungszeit in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades (T: 508°C) [149]

Je höher die Temperatur bei der Vernetzung mit DCP ist, desto mehr Acetophenon wird gebildet. Umgekehrt gilt, dass bei geringeren Temperaturen die Bildung von α -Cumylalkohol bevorzugt stattfindet. Somit liegt bei untervernetzten Vulkanisaten ein großer Anteil von Acetophenon vor, bei übervernetztem Material dagegen mehr α -Cumylalkohol [149].

Der Einfluss von VNB als Termonomer stellt unter Beachtung der erhöhten Vernetzungsdichte und der hohen Reaktivität des VNBs einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit dar. Durch den in der Praxis niedrigeren VNB-Gehalt von 3 % im Vergleich zu 4,5 % ENB weisen Mischungen wie auch Vulkanisate des VNB-EPDMs einen geringeren ungesättigten Anteil auf. Weiterhin ist, wie in Kapitel 3.2.2 bereits erläutert, bei Verwendung von VNB zum einen zwar eine reduzierte Einwaage an Peroxid möglich, zum anderen soll aber der

Verbrauch des Peroxids größer sein, da die Reaktivität des VNBs aufgrund der endständigen Doppelbindung deutlich höher ist. Der Vergleich von Fensterdichtungen und Motorlager mit VNB-EPDM zeigt eine ähnliche bis leicht verbesserte Alterungsbeständigkeit gegenüber den Produkten mit ENB-EPDM. Kühlerschläuche aus VNB-EPDM weisen eine deutliche Verbesserung der thermisch-oxidativen Beständigkeit gegenüber ENB-EPDM auf [156]. Daher soll in dieser Arbeit eine systematische Untersuchung des Alterungsverhaltens eines VNB-EPDMs anhand von Modellmischungen erfolgen, die ausschließlich EPDM, Peroxid, Coaktivator sowie für den Praxisvergleich ein Alterungsschutzmittel enthalten.

Bender und Campomizzi [150] untersuchten das Alterungsverhalten von HNBR- und EPM-Vulkanisaten und zeigten, dass sich unter den genannten Bedingungen (168 h, 150°C) EPM-Vulkanisate verflüssigen, HNBR-Vulkanisate dagegen keine Veränderungen aufweisen. EPM-Vulkanisate neigen zu Kettenspaltungsreaktionen und somit zu einer Erweichung des Materials, wohingegen die HNBR-Vulkanisate mit einer längeren Alterungsdauer eine Verhärtung aufweisen. Dieses Phänomen wird damit begründet, dass bei EPM eine β -Spaltung, verursacht durch die Methylengruppe favorisiert wird. Bei HNBR liegt keine Tendenz zur β -Spaltung vor, da die Acrylnitril-Gruppe aufgrund des elektronenziehenden Effektes diese nicht begünstigt.

Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk weist eine extrem gute Alterungsbeständigkeit auf. EVA-Vulkanisate werden hinsichtlich der thermisch-oxidativen Beständigkeit lediglich von Silikon und Fluor-Kautschuken übertroffen. Die Einwirkung von Sauerstoff führt auch bei EVA-Kautschuken zur Bildung von freien Radikalen und Hydroperoxiden, deren Konsequenzen Nachvernetzungs- oder Kettenspaltungsreaktionen der Polymerkette sind. Bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit oder UV-Licht unterliegt EVA-Kautschuk wie auch die entsprechenden Vulkanisate dem Prozess der Hydrolyse, die wiederum zur Abspaltung von Essigsäure führt (Abbildung 3-39).

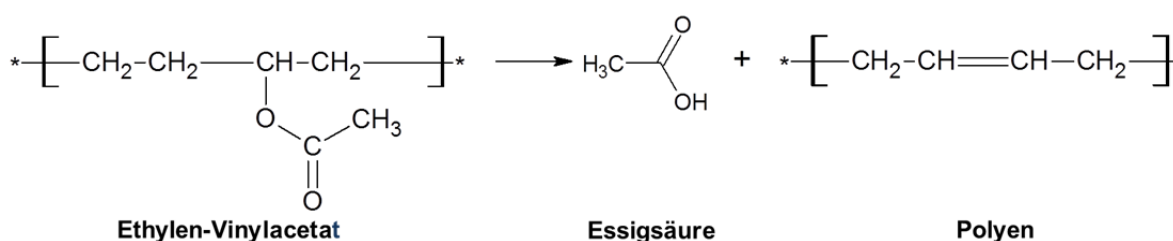


Abbildung 3-39: Essigsäureabspaltung bei der Hydrolyse von EVA

Der Grad der Essigsäureabspaltung ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung des Elastomers. Dieser Prozess führt u. a. zur Braunfärbung von Solarzellenmodulen (vergl. Abbildung 3-26) [8]. Daher ist dort ein UV-Schutzmittel unerlässlich.

3.9.5 Diffusionskontrollierte Reaktion (DLO-Effekt)

Die oxidative Alterung eines Elastomers kann nur in Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden, somit ist die Oxidationsbeständigkeit eines Materials von der Sauerstoffdiffusion ab-

hängig. Die thermisch-oxidative Alterung von Elastomeren ist ein diffusionsabhängiger Prozess, der stark von der Zeit, der Temperatur, der Struktur sowie der Dichte des Elastomers beeinflusst wird. In einem kompakten Produkt ist eine geringere Sauerstoffdiffusion möglich, somit kann die Alterungsbeständigkeit verbessert werden. Weiterhin wird die Sauerstoffdiffusion durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Die Sauerstoffdiffusion verläuft nach einer Reaktion erster Ordnung und die Kettenspaltung des Polymers ist proportional zum Sauerstoffverbrauch des Vulkanisats [157].

Der Verlauf der Sauerstoffaufnahme in einem Elastomer beginnt mit einer langsamen Induktionsphase, in der die Sauerstoffdiffusion erfolgt. Diese Phase ist sehr stark von der Temperatur, aber auch der Struktur des Vulkanisats abhängig. Liegt Sauerstoff im Material vor, so folgt eine autokatalytische Phase, die sich durch eine schnelle Sauerstoffaufnahme auszeichnet.

Bei der Diffusion von Sauerstoff in ein Material kann der DLO-Effekt (Diffusion-Limited Oxidation) dann beobachtet werden, wenn die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs innerhalb eines Materials höher ist als die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff wieder in das Material zugeführt werden kann. Aus dieser Konkurrenzreaktion zwischen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit folgt eine räumliche heterogene Oxidation, der sogenannte DLO-Effekt. Die oxidative Alterung verläuft nur dann diffusionskontrolliert, wenn die Diffusion langsamer als die Oxidation abläuft [158].

Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration zeigt zu Beginn der Alterung eine Oxidation an der Probenoberfläche, da dort der erste Kontakt mit Luft und somit mit Sauerstoff stattfindet [159]. Dies führt zu einer Nachvernetzung des Materials, die Beweglichkeit der Polymerketten nimmt ab und äußert sich in einer Verhärtung und Versprödung der Oberfläche. Weiterhin wird die Sauerstoffdiffusion verlangsamt bzw. es kann kein Sauerstoff mehr in das Innere des Elastomers gelangen, welches somit vor weiterer Oxidation geschützt ist. Je tiefer Sauerstoff in ein Material eindringt, desto langsamer wird die Diffusion, da ein Teil schon für Oxidationsreaktionen verbraucht worden ist.

Zur Bestimmung der Materialeigenschaften von Elastomeren und zur Charakterisierung des DLO-Effektes können Mikro-Indentor-Messungen durchgeführt werden.

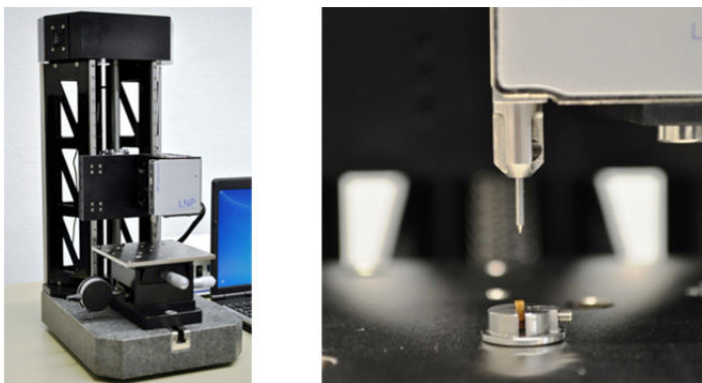


Abbildung 3-40: *links:* Mikro-Indentor⁴ mit verstellbarer Z-Achse, *rechts:* Nadelaufnahme und Probenhalterung

⁴ Hersteller: LNP, Göttingen

Es ist möglich, zerstörungsfreie Micro IRHD-Härtemessungen (International Rubber Hardness Degree) an gummielastischen Materialien durchzuführen, die entweder zu dünn oder zu klein für eine normgerechte Prüfung nach DIN ISO 48 sind [160, 161]. Dafür dringt die Tastnadel mit definierter Geometrie in die Elastomerprobe ein und wird anschließend wieder von der Oberfläche abgehoben. Die dabei auftretenden Wege und Kräfte, die die Tastnadel bei diesem Vorgang beschreibt, werden kontinuierlich erfasst, so dass Kraft-Weg-Diagramme ermittelt werden können. So können die Härte, aber auch die Eindringtiefe, die einen Hinweis auf den Oxidationsgrad an der Probenoberfläche sowie im Inneren der Probe geben, bestimmt werden. Dadurch können Rückschlüsse auf den DLO-Effekt gezogen werden. Weiterhin können mit der Indentor-Messung Daten über das Fließen des Materials, über Adhäsionseigenschaften oder über den E-Modul erhalten werden.

3.10 Grundlagen der Chemilumineszenz

Die Methode der Chemilumineszenz (CL) beruht auf der Emission von Lichtquanten, die bei der Stabilisierung eines angeregten Zwischenproduktes freigesetzt werden, welches im Verlauf der Oxidation von Polymeren entsteht (vergl. auch Russel-Mechanismus). Die emittierte Lichtintensität ist proportional zur Konzentration der betreffenden chemischen Spezies im angeregten Zustand [162, 163].

Das Chemilumineszenz-Gerät besteht aus einer Zelle, in der eine Probe in einer kontrollierten Atmosphäre (Sauerstoff oder Stickstoff) und bei einer definierten Temperatur dem Alterungsprozess unterzogen wird. Die Detektion der Photonen und die Verstärkung des Signals erfolgt mittels Photomultipliern. Grundlage dieser Methode stellt die Oxidationsreaktion der Kohlenwasserstoff-Polymerketten dar, die zur Bildung von Carbonylverbindungen im Triplettzustand führt, wodurch die Oxidation "sichtbar" gemacht werden kann.

Im Jahr 1961 zeigt Ashby die Lichtemission von Polymeren wie Polypropylen, Polyethylen oder Polystyrol bei Erwärmung. Bei einer Temperatur von 180°C liegt bei Polypropylen eine blau-violette Lichtemission im Wellenlängenbereich von $\lambda = 300 - 515$ nm vor. Die Lichtintensität ist abhängig von der Temperatur, der Sauerstoffkonzentration sowie von der Konzentration und der Art eines Alterungsschutzmittels, also von allen Parametern, die die Konzentration des oben genannten Zwischenproduktes (Carbonyl-Triplett) bestimmen. Ashby erkannte die Möglichkeit, die CL als analytische Methode für die Beschreibung der Stabilität von organischen Substanzen für die Charakterisierung der Rolle des Sauerstoffs sowie der Reaktion von Alterungsschutzmitteln zu nutzen [164]. Mendenhall beschrieb im Jahr 1977 die Kinetik der Chemilumineszenz-Reaktion durch die Autooxidation sowie die Korrelation zwischen der CL und der Änderung mechanischer Eigenschaften [165]. Darauf folgten Weiterentwicklungen der Photomultiplier zur Verbesserung der Empfindlichkeit, so dass u. a. Polyamide [166, 167] oder Polyolefine [168] untersucht werden konnten. Forström führte erstmal systematische Untersuchungen zum thermisch-oxidativen Alterungsverhalten von Elastomeren am Beispiel von BR und NR mittels der Chemilumineszenz durch [169]. Neben vielen weiteren Untersuchungen an Rohkautschuken (gesättigte Polyolefine, Polydiene, Copolymere) [11, 12, 170], unvernetzten Mischungen [171] und schwefelvernetzten Elastomeren [170] erfolgte ebenso die Untersuchung der Reaktion von

Alterungsschutzmitteln [172, 173]. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf die Untersuchung von peroxidisch vernetzten Elastomeren gelegt.

Carbonylverbindungen sind die standardmäßigen Hauptoxidationsprodukte der oxidativen Alterung. Die Anregung vom Grundzustand (S_0) in elektronisch angeregte Zustände (S_1) dieser Verbindungen erfolgt durch überschüssige Energie der Oxidationsreaktion. In anderen Situationen kann die Anregung von Molekülen durch die Absorption energiereicher Strahlung (UV- oder IR-Strahlung) oder durch Ladungsrekombinierung herbeigeführt werden. Die Anregung der Carbonylverbindungen erfolgt durch einen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang, d. h. ein Elektron aus einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs (n) wandert in ein unbesetztes antibindendes Orbital (π^*). Diese Übergänge sind jedoch symmetrieverboten und dadurch weisen sie eine geringe Intensität auf [174].

Die Deaktivierungsprozesse erfolgen entweder strahlend oder strahlungslos. Gibt das angeregte Elektron die Energie als Photon wieder ab, so liegt eine strahlende Deaktivierung vor. Wird die Energie in Form von Rotations-, Schwingungs- oder Translationsenergie abgegeben, so liegt eine strahlungslose Deaktivierung vor. Die Übergänge vom angeregten Singulett- oder Triplettzustand unterliegen einer spontanen Emission und beruhen auf einer strahlenden Deaktivierung (vergl. Jablonski-Diagramm Abbildung 3-41). Diese Prozesse werden als Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) und Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$) bezeichnet. Sie unterscheiden sich darin, dass bei der Fluoreszenz die Emission mit dem Abschalten der angeregten Strahlung ebenso sofort beendet ist, wohingegen die Deaktivierung bei der Phosphoreszenz langsamer und die Emission auch ohne weitere Anregung noch andauert. Der Übergang vom Singulett- in den Triplettzustand wird als *Intersystem Crossing* (ISC) bezeichnet und verläuft strahlungslos sowie unter Spin-Umkehrung [174].

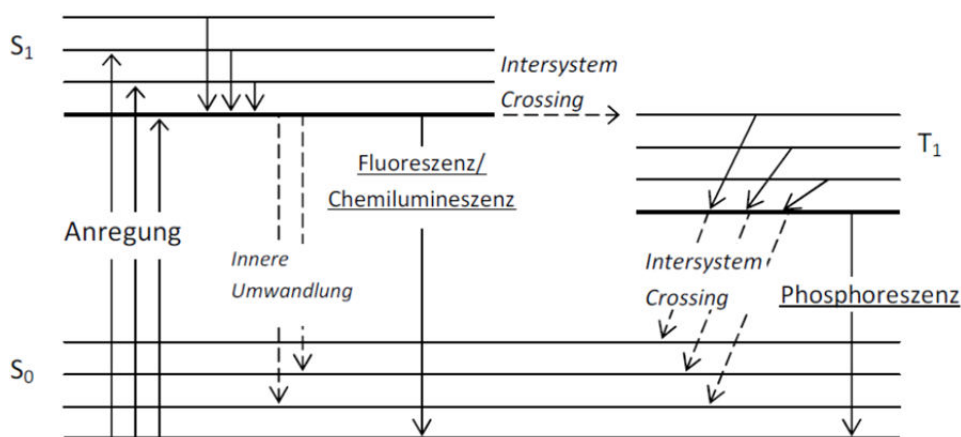


Abbildung 3-41: Jablonski-Diagramm [174]

Der Unterschied zwischen der Fluoreszenz und der Chemilumineszenz liegt darin, dass bei der Fluoreszenz die Anregung mit der Absorption von Licht stattfindet, bei der Chemilumineszenz wird der angeregte Zustand durch eine chemische Reaktion erreicht.

3.10.1 Mechanismus der Chemilumineszenz-Reaktion

Die Reaktion von Alkylradikalen mit Sauerstoff verläuft unter Bildung von Peroxoradikalen. Aufgrund der hohen Reaktivität der Peroxoradikale und dem Bestreben, ihr ungepaartes Elektron zu binden, können die tertiären Wasserstoffatome benachbarter Moleküle unter Bildung von Hydroperoxiden und Alkylradikalen abstrahiert werden. Die möglichen Weiterreaktionen der Hydroperoxide im Sinne der Autooxidation wurden bereits in Kapitel 3.9.3 erläutert.

Voraussetzung für die Chemilumineszenz ist die Bildung des Carbonyl-Tripletts durch eine exotherme Reaktion. Die entstandene Chemilumineszenz besitzt bei Sauerstoff eine Energie von 290 - 340 kJ/mol. Diese Energie wird durch drei mögliche Reaktionen erzeugt [162]:

1. Der homolytische Zerfall der labilen Hydroperoxide führt zur Bildung eines Alkoxyradikals (RO•) und Hydroxyradikals (•OH), die im nächsten Schritt, der sogenannten Cage-Reaktion, zum Carbonyl-Triplett und Wasser reagieren ($E_{\lambda, \nu} = 315$ kJ/mol).

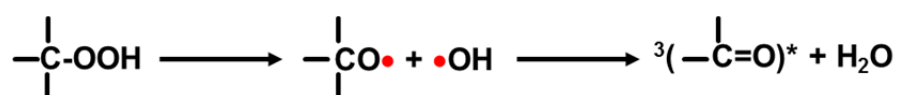


Abbildung 3-42: Erster möglicher Reaktionsweg zur Bildung des Carbonyl-Tripletts

2. Die Metathese-Reaktion von Alkoxyradikalen ($E_{\lambda, \nu} = 374$ kJ/mol) oder Alkylperoxoradikalen ($E_{\lambda, \nu} = 323$ kJ/mol) kann ebenso zur Bildung des angeregten Carbonyl-Zustandes führen.

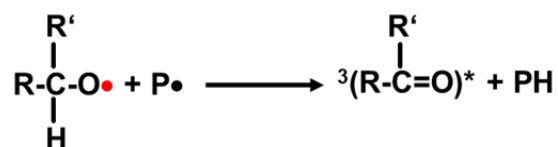


Abbildung 3-43: Zweiter möglicher Reaktionsweg zur Bildung des Carbonyl-Tripletts

3. Russel-Mechanismus: Der Chemilumineszenz-Reaktion liegt die Rekombination zweier Peroxoradikale zugrunde, sie führt zur Bildung eines Tetroxids [175, 176] als Zwischenprodukt, das zur Ausbildung des angeregten Carbonyl-Triplettzustandes führt (${}^3\text{R}=\text{O}^*$), der aber sofort in den thermodynamisch bevorzugten Grundzustand relaxiert. Bei dieser Reaktion erfolgt die Emission eines Photons, wodurch die Oxidation "sichtbar" gemacht wird. Ebenso bildet sich bei dieser Reaktion Singulett-Sauerstoff und ein Alkohol ($E_{\lambda, \nu} = 460$ kJ/mol) (vergl. Kapitel 3.9.3 und Abbildung 3-32).

Der Russel-Mechanismus (vergl. Abbildung 3-44) ist als der wahrscheinlichste Mechanismus für die Chemilumineszenz-Reaktion anerkannt [162, 175 - 178].

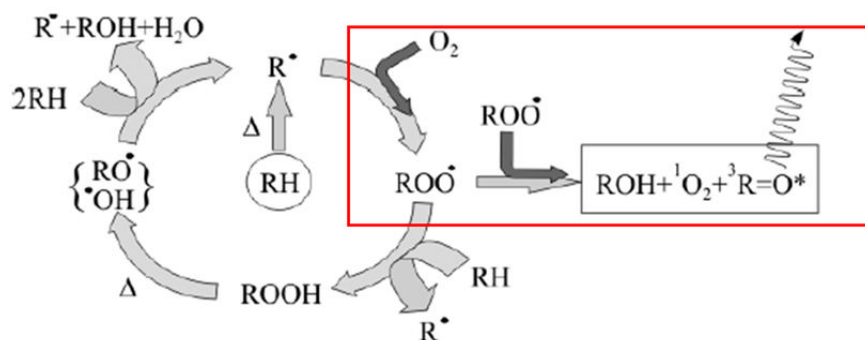


Abbildung 3-44: Russel-Mechanismus: linker Teil: Autooxidationsreaktionen; rechter Teil: Rekombination der Peroxoradikale und Bildung des Carbonyl-Tripletts [177]

In den meisten Fällen wird die Chemilumineszenz im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes von 380 bis 450 nm beobachtet, jedoch ist dieser Bereich abhängig von den funktionellen Gruppen der Proben. Die Singulett-Sauerstoff-Emissionen (u. a. $\lambda = 762$ nm und 1269 nm) werden nicht in diesem Wellenlängenbereich detektiert [162].

Beim Russel-Mechanismus wird eine Proportionalität zwischen der Intensität der Chemilumineszenz-Strahlung und der Terminierungsgeschwindigkeit der Peroxoradikale vorausgesetzt, wohingegen beim Reaktionsweg 1 (Abbildung 3-42) eine Proportionalität zwischen der Intensität der Chemilumineszenz-Strahlung und der Konzentration der Hydroperoxide (ROOH) vorausgesetzt wird [162].

Im Allgemeinen kann die Emissionsintensität der CL-Reaktion, d. h. die Anzahl der Photonen pro Sekunde durch die Quanteneffektivität / -ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden:

$$I_{CL} = \phi_{CL} \frac{-dA}{dt} \quad (3.20)$$

Dabei ist I_{CL} die Emissionsintensität der Chemilumineszenz, ϕ_{CL} die Quantenausbeute und $-dA/dt$ die Geschwindigkeit, mit der die Komponente A verbraucht wird. Für analytische Zwecke ist eine hohe Quantenausbeute notwendig. Dies ist jedoch bei der Oxidation von Polymeren nicht der Fall, daher sind sehr empfindliche Detektoren notwendig [163].

Die Anwendung der Chemilumineszenz kann entweder statisch (isotherm) oder dynamisch mit einer Heizrate erfolgen. Bei der isothermen Messung wird die Probe, um Vorschädigungen des Materials und somit Messfehler zu vermeiden, in einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) auf die Messtemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Messtemperatur erfolgt der Gaswechsel zu Sauerstoff und die Probe wird unter konstanten Bedingungen thermisch-oxidativ gealtert. Bei der dynamischen Messung wird die Probe unter Sauerstoffatmosphäre mit einer definierten Heizrate vermessen. In Abbildung 3-45 ist der schematische Verlauf einer Chemilumineszenz-Kurve dargestellt.

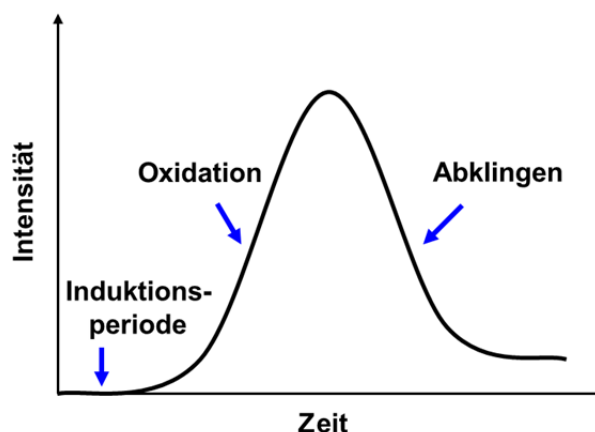


Abbildung 3-45: Schematischer Verlauf einer Chemilumineszenz-Kurve

Die Reaktion beginnt mit einer Induktionsperiode, die abhängig von der Stabilität des Materials ist. Je beständiger das Material gegen thermisch-oxidative Alterung ist, desto länger ist die Induktionsperiode. Die Basislinie weist kein Intensitätsniveau von null auf, da eine Bildung von Hydroperoxiden durch eine langsame Sauerstoffaufnahme der Probe vorliegt. Bei Anwesenheit von Alterungsschutzmitteln wird die Bildung der Hydroperoxide effektiv unterdrückt. Der Anstieg der Kurve deutet auf den Beginn der Oxidation hin, die mit dem weiteren Anstieg der Emission und einem starken Anstieg der Hydroperoxid-Konzentration den beschleunigten Oxidationsprozess sichtbar macht. Nach Erreichen des Maximums folgt das Abklingen der Kurve verursacht durch die Abnahme der Hydroperoxid-Konzentration.

3.10.2 Kinetik der Chemilumineszenz-Reaktion

Die Auswertung der Chemilumineszenz-Reaktion dient auch der Ermittlung kinetischer Daten. Die zugrunde liegenden Reaktionen sind in der Regel autokatalytische Reaktionen, die sich durch ihre jeweilige Induktions- und Beschleunigungsperiode auszeichnen. Hier gilt allgemein das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz mit der Polymerkonzentration $[A]$, der Hydroperoxid-Konzentration $[B]$ und der Geschwindigkeitskonstanten k [162]:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (3.21)$$

Während der Oxidation, d. h. zum Zeitpunkt t , liegt eine Zunahme der Hydroperoxid-Konzentration $[B]$ vor und es gilt für den Stoffumsatz X :

$$X = [B] - [B]_0 \quad (3.22)$$

Dabei stellt $[B]_0$ die Ausgangs-Hydroperoxid-Konzentration dar. $[A]_0$ beschreibt dementsprechend die Ausgangs-Polymerkonzentration. Der Anstieg der Hydroperoxid-Konzentration $[B]$ ist gleich der Abnahme von $[A]$:

$$[B] - [B]_0 = [A]_0 - [A] \quad (3.23)$$

$$\frac{dX}{dt} = k([A]_0 - X)([B]_0 + X) \quad (3.24)$$

Die Integration der Gleichung 3.24 ergibt:

$$k([A]_0 + [B]_0) t = \ln \left(\frac{[B]_0 + X}{[A]_0 - X} \cdot \frac{[A]_0}{[B]_0} \right) \quad (3.25)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 3.25 ist die Chemilumineszenz-Emissionsintensität zum Zeitpunkt t proportional zu $[B]$, so dass sich mit dem Proportionalitätsfaktor C folgende Beziehung ergibt:

$$I_t = C[B] = C([B]_0 + X) \quad (3.26)$$

Erreicht die Chemilumineszenz-Reaktion ihre maximale Intensität, dann gilt:

$$I_{max} = C([A]_0 + C[B]_0) \quad \text{oder} \quad I_{max} = C(([A]_0 - X) + ([B]_0 + X)) \quad (3.27)$$

Werden die Ausdrücke $([B]_0 + X)$ und $([A]_0 - X)$ der Gleichungen 3.26 und 3.27 in die Gleichung 3.25 eingesetzt und wird berücksichtigt, dass in allen Fällen $[A]_0 \gg [B]_0$ gilt, so ergibt sich:

$$\ln \left(\frac{I_t}{I_{max} - I_t} \right) = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + k [A]_0 t \quad (3.28)$$

Die Darstellung der Funktion $\ln \left(\frac{I_t}{I_{max} - I_t} \right)$ über die Zeit t ergibt eine Gerade mit der Steigung $k [A]_0$, aus der sich die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln lässt. Erfolgt die Bestimmung von k bei unterschiedlichen Temperaturen, so kann mittels der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_A der Chemilumineszenz-Reaktion berechnet werden.

$$k = k_0 \cdot \exp \frac{-E_A}{RT} \quad \text{oder} \quad \ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-E_A}{RT} \right) \quad (3.29)$$

Weiterhin kann die Bestimmung des OIT-Wertes (Oxidation Induction Time) erfolgen, der als Maß für die oxidative Stabilität des untersuchten Materials sowie für die Intensität der Lichtemission in Abhängigkeit der Reaktionszeit (t) dient. Zu dessen Auswertung wird eine Tangente im Wendepunkt des Anstiegs an die erhaltene Kurve gelegt und aus dem Schnittpunkt mit der X-Achse (Zeit) resultiert der OIT-Wert (vergl. Abbildung 3-46).

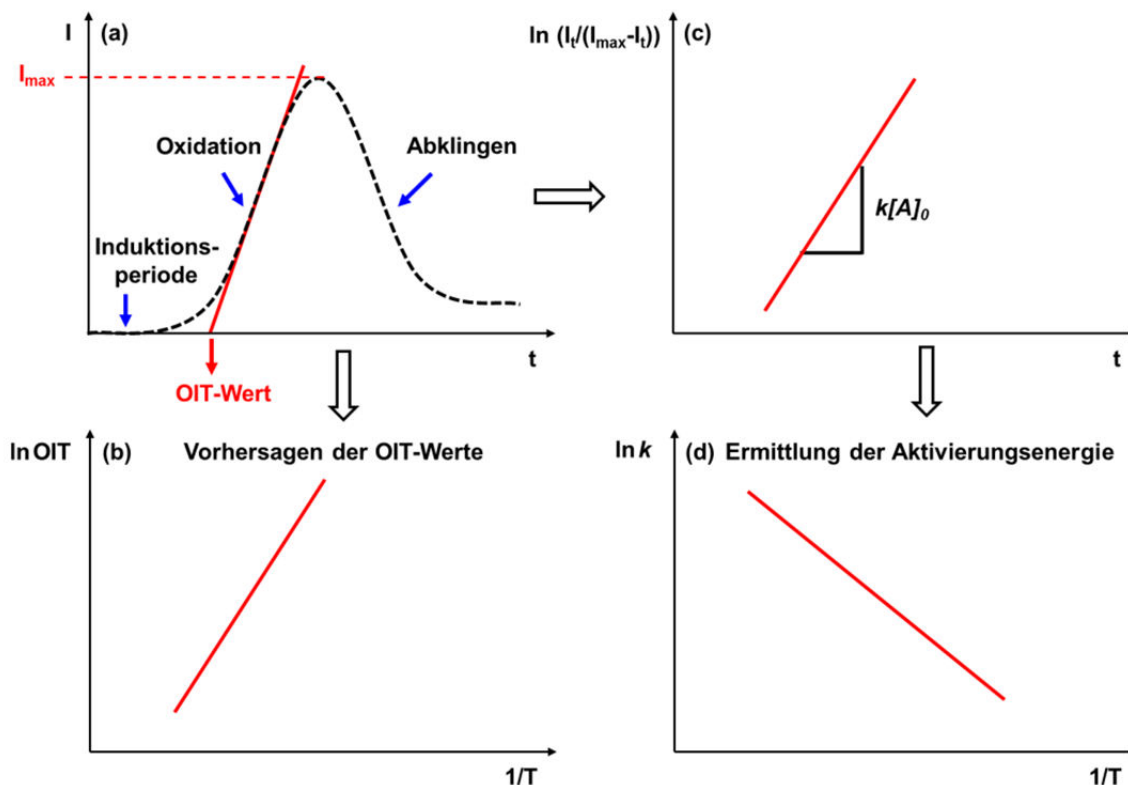


Abbildung 3-46: Auswertung der CL-Kurve für die Bestimmung des OIT-Wertes (a), OIT-Wert Vorhersagen (b), Berechnung der Steigung (c) und daraus resultierend die Ermittlung der Aktivierungsenergie (d)

Je größer der OIT-Wert ist, desto oxidationsstabiler ist das untersuchte Material. Die Auftragung der logarithmierten OIT-Werte gegen die reziproke Temperatur (in K) lässt eine Vorhersage der OIT-Werte für niedrigere Temperaturen zu, für die CL-Messungen zu lange dauern würden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung der Vernetzungsdichten und -effizienzen

4.1.1 Bedingungen der peroxidischen Vernetzungsreaktion

Zu Beginn der Forschungsarbeit sollten die verschiedenen EP(D)M-Typen sowie die Peroxide und Coaktivatoren charakterisiert werden. Dazu wurden die Peroxide zuerst, wie in der Praxis üblich, auf den entsprechenden Trägermaterialien eingesetzt, im weiteren Verlauf der Arbeit wurden jedoch zur Vermeidung von Querempfindlichkeiten die reinen Peroxide verwendet. Beim Einmischen der Coaktivatoren wurde festgestellt, dass die Einarbeitung der Reinsubstanzen, die in flüssiger Form vorliegen, aufgrund schlechter Dispergierbarkeit zu deutlichen Fehlern führte. Daher wurden diese im Gegensatz zu den Peroxiden auf Trägermaterial (70 % Wirkstoffgehalt, 30 % Trägermaterial) eingesetzt (vergl. Abbildung 4-14).

Laut Herstellerangaben⁵ sollen für DCP 170°C und für DIPP und DHBP 175°C als ideale Vulkanisationstemperaturen verwendet werden. Die Auswertungen der Rheometerkurven der beiden bifunktionellen Peroxide zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen der Vulkanisationstemperatur von 170°C oder 175°C hinsichtlich des Vulkanisationsverhaltens. Daher wurde die Vulkanisationstemperatur für alle drei Peroxide auf 170°C festgelegt.

Im ersten Schritt erfolgte der Vergleich der Vernetzungsgeschwindigkeiten zwischen den drei Peroxid-Typen mittels Rheometer. Der Ausschnitt der Rheometerkurven (Abbildung 4-1 rechts) zeigt, dass DCP bei der Vulkanisationstemperatur von 170°C die schnellste Vulkanisationszeit aufweist. Jedoch sollten für diesen Vergleich die idealen Vulkanisationstemperaturen der Peroxide berücksichtigt werden, denn diese liegt beim DIPP und DHBP jeweils um 5°C höher. Dann ergibt sich, wie ebenso in Abbildung 4-1 dargestellt, dass DIPP vor DHBP und DCP die geringste Vernetzungszeit aufweist.

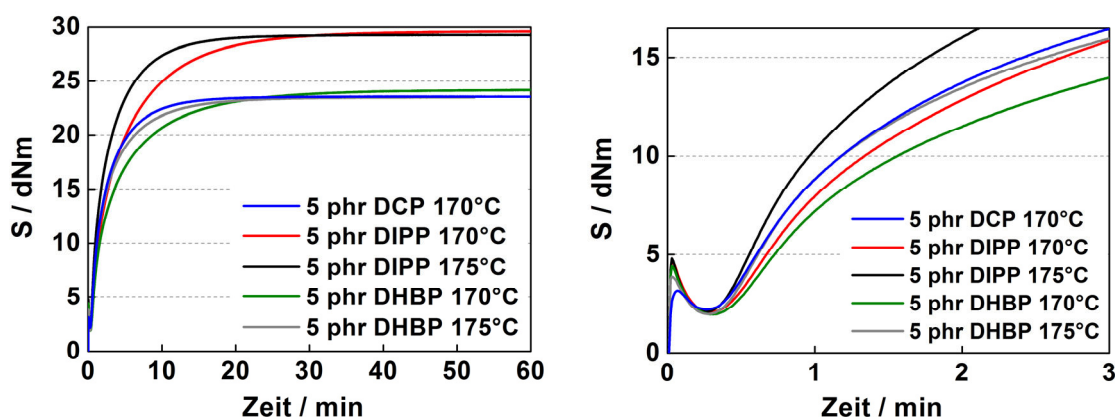


Abbildung 4-1: Vergleich des Vulkanisationsverhaltens von EPDM 1 Mischungen mit 5 phr Peroxid bei unterschiedlichen Vulkanisationstemperaturen

⁵ Hersteller: Akzo Nobel Functional Chemicals

DCP weist bei einer Temperatur von 170°C das geringste Drehmoment und somit die geringste Vernetzungsdichte auf. DIPP und DHBP zeigen bei den unterschiedlichen Temperaturen keine bzw. DHBP nur minimale Änderungen der Drehmomentwerte und damit in der Vernetzungsdichte. Im Verlauf dieser Arbeit wurden die DIPP- und DHBP-Proben bei einer Temperatur von 170°C vulkanisiert.

Im Folgenden sollte untersucht werden, welche Vernetzerkonzentrationen geeignet sind. Die Untersuchungen der Vernetzungsdichte mit Hilfe des Drehmoments im Rheometer weisen einen nahezu linearen Anstieg im Konzentrationsbereich von 2,5 bis 10 phr auf. Unterhalb dessen wirkt die physikalische Verhakung stärker als die chemische Vernetzung. Oberhalb dieses Konzentrationsbereiches stellt sich mit zunehmender Peroxidkonzentration ein Plateau (Sättigung) (Abbildung 4-2) ein.

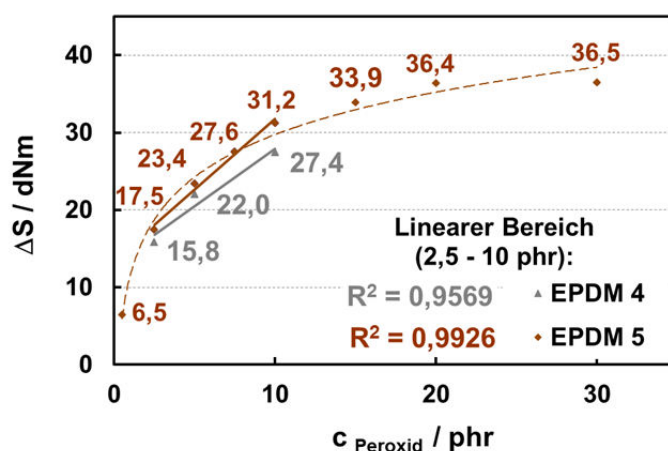


Abbildung 4-2: Drehmomentdifferenzen: Variation der DCP-Konzentration in EPDM 4 und EPDM 5

Anhand von Abbildung 4-2 konnte gezeigt werden, dass der für diese Arbeit relevante Konzentrationsbereich zwischen 2,5 und 10 phr Peroxid liegt. Die zugehörigen Rheometerkurven sowie die Ergebnisse der entsprechenden Quellungs- und Relaxationszeit-NMR-Messungen (vergl. Kapitel 7.3.2 und 7.3.3) weisen die gleichen Trends auf und sind in Kapitel 8 in den Abbildung 8-1 bis Abbildung 8-3 dargestellt.

4.1.2 Vergleich der mit verschiedenen Methoden bestimmten Vernetzungsdichten

Die Bestimmungen der Vernetzungsdichten wurden mit EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 sowie stichprobenartig mit EPM durchgeführt. Es erfolgte ein Vergleich der drei Messmethoden Rheometer, Gleichgewichtsquellung und Relaxationszeit-NMR.

Die Ergebnisse für die Variation der Vernetzungszeiten zeigen für alle Messmethoden den gleichen Trend, dass die Vernetzungsdichte erwartungsgemäß bei längeren Vernetzungszeiten zunimmt. Der Unterschied zwischen den Vernetzungsdichten der t_{90} - und t_{90+30} -Proben ist aufgrund der Sättigung des Systems kleiner als der der t_{50} - und t_{90} -Proben. Dies zeigt sich u. a. in der folgenden Darstellung der erhaltenen Drehmomentdifferenzen, die

gegen die Konzentration in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit aufgetragen sind. Hieraus lässt sich weiterhin ableiten, dass oberhalb von t_{90} noch ein reaktiver Anteil des Peroxids vorliegen muss.

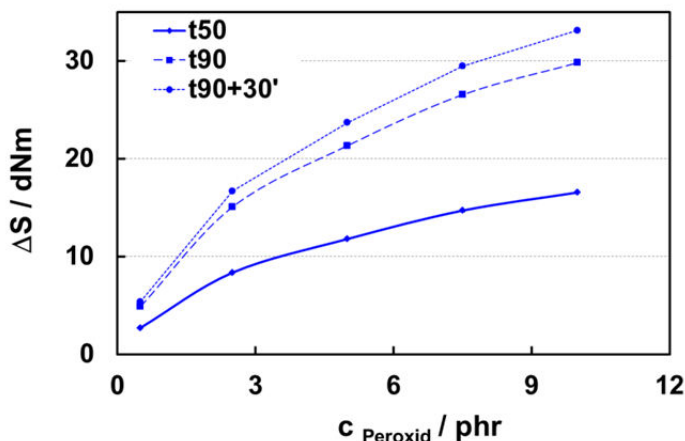


Abbildung 4-3: Darstellung der Drehmomentdifferenzen in Abhängigkeit der Vernetzungszeiten als Funktion der DCP-Konzentration in EPDM 5

In Abbildung 4-4 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsquellungen sowie des Relaxationszeit-NMRs exemplarisch für das System EPDM mit 5 phr DCP in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit dargestellt.

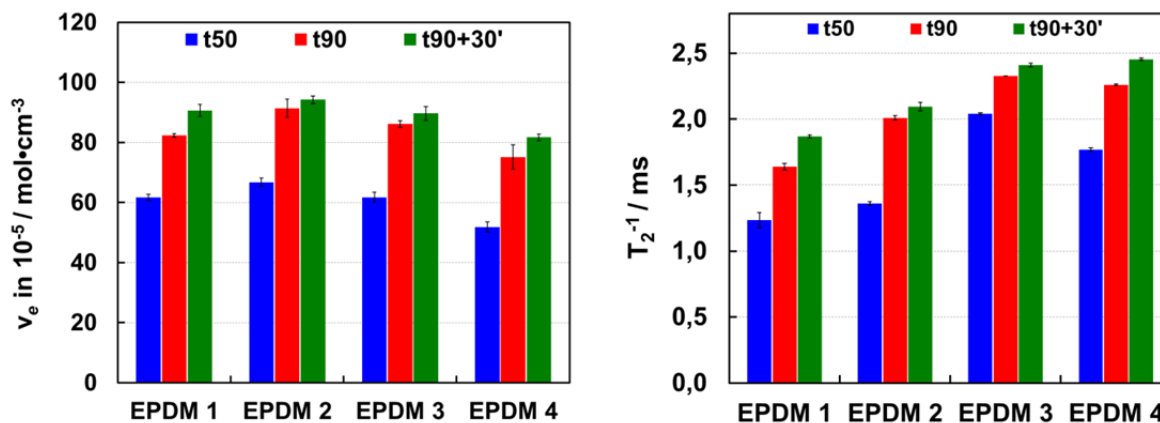


Abbildung 4-4: Variation der Vernetzungszeit in den Systemen EPDM 1 - 4 mit 5 phr DCP – links: Ergebnisse der Quellungsuntersuchungen, rechts: Ergebnisse der Relaxationszeit-NMR-Messungen

Erwartungsgemäß zeigen die reziproken T_2 -Werte eine Korrelation von mindestens 97 % (vergl. Bestimmtheitsmaß R^2 in Abbildung 4-5) zu den Quellungsmessungen. Dies ist in der folgenden Abbildung anhand der Auftragung der Relaxationszeit-NMR-Ergebnisse gegen die Quellungsergebnisse dargestellt.

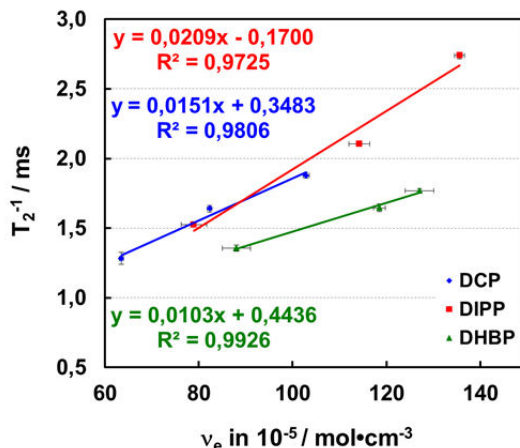


Abbildung 4-5: Auftragung der T_2^{-1} - (Relaxationszeit-NMR) gegen die v_e -Werte (Quellung) für EPDM 1 und alle untersuchten Peroxide (t_{90})

Zum weiteren Vergleich der Methoden erfolgte die Variation der Peroxid-Konzentration im zuvor bestimmten Bereich von 2,5 - 10 phr für alle System-Kombinationen aus den drei Peroxiden (DCP, DIPP und DHBP) mit EPDM 1 und EPDM 2.

Exemplarisch sind diese Ergebnisse aus dem Rheometer in Abbildung 4-6 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Peroxide untereinander, wurden die eingesetzten phr-Konzentrationen der bifunktionellen Peroxide DIPP und DHBP halbiert und somit bezüglich der Funktionalität auf das monofunktionelle DCP umgerechnet.

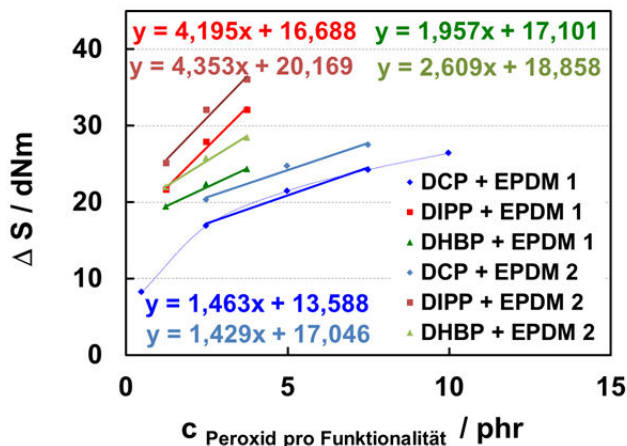


Abbildung 4-6: Auftragung der Drehmomentdifferenzen zur Bestimmung der Vernetzungseffizienzen in Abhängigkeit des EPDM- und Peroxid-Typs sowie der Konzentration der Peroxide (in phr; normalisiert auf die Funktionalität von DCP)

Zusammenfassend ergab die Bestimmung der Vernetzungseffizienzen der Peroxide in Abhängigkeit der Methode folgende Reihung:

Rheometer - Vernetzungseffizienz:

DIPP + EPDM 2 > DIPP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 2 > DHBP + EPDM 1 > DCP + EPDM 1 > DCP + EPDM 2

Quellung - Vernetzungseffizienz (t_{90}):

DIPP + EPDM 2 > DIPP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 2 > DCP + EPDM 2 > DCP + EPDM 1

Relaxationszeit-NMR - Vernetzungseffizienz (t_{90}):

DIPP + EPDM 2 > DIPP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 2 > DHBP + EPDM 1 > DCP + EPDM 1 > DCP + EPDM 2

Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich, dass das Rheometer und das Relaxationszeit-NMR die gleiche Reihung bei der Bestimmung der Vernetzungsdichten in Abhängigkeit des Peroxid- und EPDM-Typs aufweisen. Die Quellungsmessungen zeigen deutliche Abweichungen zu den beiden anderen Methoden. Diese Methode wird bei Raumtemperatur durchgeführt, wohingegen die Messungen des Rheometers sowie die des Relaxationszeit-NMR bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wurden. Um den Einfluss der Kristallinität des EPDM 2 auf die Quellungsergebnisse zu klären, wurden diese auch bei einer erhöhten Temperatur von 50°C durchgeführt:

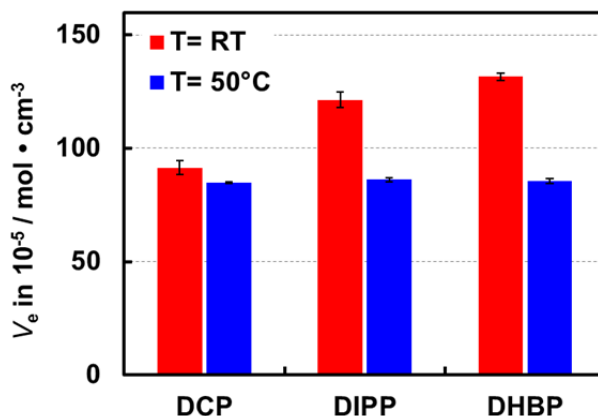


Abbildung 4-7: Vergleich der Quellungsergebnisse bei Raumtemperatur und 50°C, EPDM 2 mit je 5 phr Peroxid (t_{90})

Anhand von Abbildung 4-7 ist erkennbar, dass höhere Temperaturen erwartungsgemäß die Kristallinität des EPDMs unterdrücken. Dadurch ergeben sich bei der Gleichgewichtsquellung für alle drei Peroxid-Typen die gleichen Vernetzungsdichten.

Für die weiteren Untersuchungen im Kapitel 4.1 wurden in den meisten Fällen alle drei Methoden, Rheometer, Gleichgewichtsquellung und Relaxationszeit-NMR verwendet. Jedoch wurde besonders in den Kapiteln der Charakterisierung des Alterungsverhaltens der Schwerpunkt auf die Rheometrie gelegt, da diese routinemäßig in der Elastomerverarbeitung eingesetzt wird.

4.1.3 Einfluss der Dien-Komponente auf die Vernetzungsdichte

Der Vergleich der Vernetzungsdichten in Abhängigkeit des EP(D)M-Typs (Abbildung 4-8) zeigt deutlich den starken Einfluss der Dien-Komponente. Der niedrige Werteverlauf für EPM (Dien= 0 %) erklärt sich durch die fehlenden Doppelbindungen und die damit nicht vorhandenen aktivierten C-H-Bindungen in β -Position. Im dargestellten Reaktionsmechanismus der peroxidischen Vernetzung von EP(D)M in Abbildung 3-15 (Kapitel 3.5.3.2) ist dieser Effekt beschrieben.

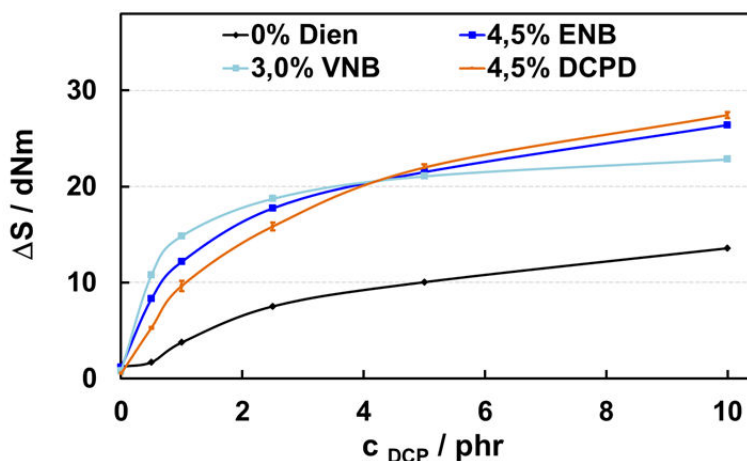


Abbildung 4-8: Drehmomentdifferenzen in Abhängigkeit der Dien-Komponente als Funktion der DCP-Konzentration ($n= 2$)

Die Mischungen mit VNB als Dien-Komponente (EPDM 3) zeigen bei geringeren Peroxid-Konzentrationen, d. h. bis zu 2,5 phr, höhere Vernetzungsdichten als die EPDM 1 Proben, bei denen ENB als Dien-Komponente vorliegt (vergl. Abbildung 3-2). Bei einer Peroxid-Konzentration von 5 phr besitzen die entsprechenden Mischungen ähnliche Drehmomentwerte (ENB: 21,5 dNm und VNB: 21,1 dNm) und somit annähernd gleiche Vernetzungsdichten. Ab dieser Konzentration erfolgt ein Wechsel und die Drehmomentwerte der EPDM 1 Mischungen (ENB) liegen oberhalb der EPDM 3 Mischungen (VNB). Der Grund für die nur noch minimale Zunahme der Vernetzungsdichte der VNB-Mischungen ab 5 phr, liegt darin, dass bei diesem Typ nur ein VNB-Gehalt von 3,0 % vorliegt, wohingegen bei dem verwendeten ENB-Typ 4,5 % ENB vorhanden ist. Somit ist bei den hohen Peroxid-Konzentrationen der Anteil der durch die Dien-Komponente aktivierten C-H-Bindungen verbraucht.

Die Dien-Komponenten DCPD (EPDM 4) und ENB (EPDM 1) sollen laut Literatur ein ähnliches Verhalten bezüglich der Vernetzungsdichte aufweisen [34]. Diese Aussage kann mittels den Ergebnissen aus Abbildung 4-8 bestätigt werden. Bei niedrigen Konzentrationen sind die Drehmomente der ENB-Systeme im Vergleich zu den DCPD-Systemen leicht erhöht. Auch hier findet ab einer Konzentration von 5 phr DCP ein Wechsel statt. Jedoch liegen die Vulkanisate beider Dien-Arten vor allem bei hohen Peroxid-Konzentrationen auf einem vergleichbaren Vernetzungsniveau.

Die Vernetzungszeiten für einen Umsatz von 90 % (t_{90} -Zeiten) finden sich für die Konzentration von 5 phr DCP im Anhang in Kapitel 8 Tabelle 8-1. Der EPDM 3 (VNB-Typ) besitzt die höchste Reaktivität und somit die geringste Vulkanisationszeit.

Insgesamt sind die Vernetzungsdichten der untersuchten Systeme vergleichbar. Da dieses zudem keine hohe Bewertung für das Ziel der Arbeit hat, wurde auf eine statistische Bewertung mit Mehrfachmessungen verzichtet.

4.1.4 Einfluss des ENB-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte

Für die Charakterisierung des Einflusses vom Termonomer-Gehalt (Dien-Komponente) wurden vier EPDM-Typen mit unterschiedlichen ENB-Konzentrationen sowie EPM als Referenz ohne Termonomer verwendet. Die folgende Abbildung zeigt die Drehmomentdifferenzen der Mischungen in Abhängigkeit der DCP-Konzentration. Die entsprechenden Vernetzungszeiten bei einem Umsatz von 90 % finden sich für eine Konzentration von 5 phr DCP im Anhang in Kapitel 8 Tabelle 8-2.

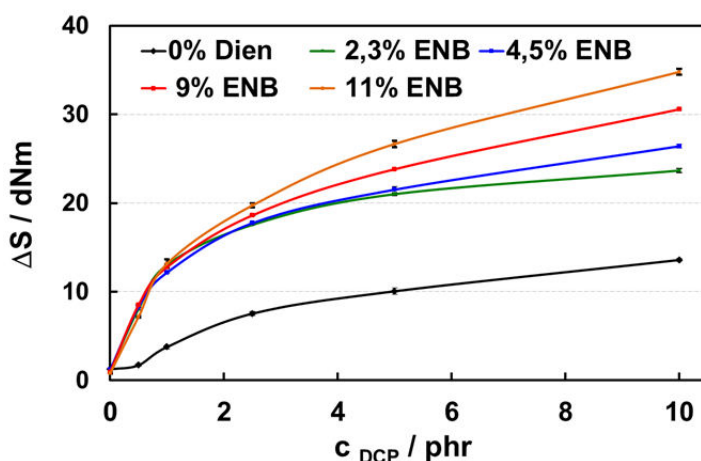


Abbildung 4-9: Drehmomentdifferenzen in Abhängigkeit des ENB-Gehaltes als Funktion der DCP-Konzentration ($n=2$)

Auch in dieser Abbildung wird nochmals der starke Einfluss der Dien-Komponente am Beispiel von ENB deutlich. Schon eine geringe ENB-Konzentration von 2,3 % weist deutlich höhere Vernetzungsdichten als EPM auf, bei dem ausschließlich Kombinationsreaktionen und keine Additionsreaktionen stattfinden. Der Vergleich der vier EPDM-Typen zeigt bei geringen Peroxid-Konzentrationen, in denen noch keine vollständige chemische Vernetzung vorliegt sondern die physikalischen Verhakungen überwiegen, keine Unterschiede in den Vernetzungsdichten. Ab einer Konzentration von 2,5 phr DCP sind die Unterschiede vor allem bei hohen ENB-Konzentrationen ausgeprägter. Mit zunehmender DCP-Konzentration ist deutlich erkennbar, dass die Vernetzungsdichte mit einem höheren ENB-Gehalt ansteigt. Bei einer Konzentration von 10 phr DCP weisen alle EPDM-Typen unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs ($\Delta S \pm 0,12$ bis $0,33$ dNm) signifikant unterschiedliche Drehmomentwerte auf. Das führt zu der Aussage, dass mit einem steigenden ENB- bzw. Dien-Gehalt die Vernetzungsdichten deutlich ansteigen.

Die Vernetzung erfolgt zu einem hohen Anteil über die allylische Position der Dien-Komponente. Aufgrund der auch mit der Alterungsreaktion verbundenen Abstraktion des Wasserstoff-Atoms am gleichen Kohlenstoff-Atom ist damit auch eine reduzierte Stabilität zu erwarten.

4.1.5 Einfluss des Ethylen-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte

Der Vergleich der ENB-Typen macht deutlich, dass die Vulkanisate (5 phr DCP; t_{90}) des kristallinen EPDM 2 aufgrund der höheren Kristallinität höhere Drehmomente besitzen als die amorphen ENB-Proben (EPDM 1). Die Vernetzungszeiten für einen Umsatz von 90 % (t_{90} -Zeiten) des kristallinen EPDMs (5 phr DCP: 6,5 min) sind minimal kürzer im Vergleich zum amorphen EPDM (5 phr DCP: 7,3 min). Die Ergebnisse der jeweiligen Vernetzungsdichten sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Für die Fehlerbereiche der beiden Methoden gilt: $\Delta S \pm 0,06$ bis $0,39$ dNm (Rheometer) und $T_2^{-1} \pm 0,10$ bis $0,51$ ms (Relaxationszeit-NMR) in Abhängigkeit der DCP-Konzentration.

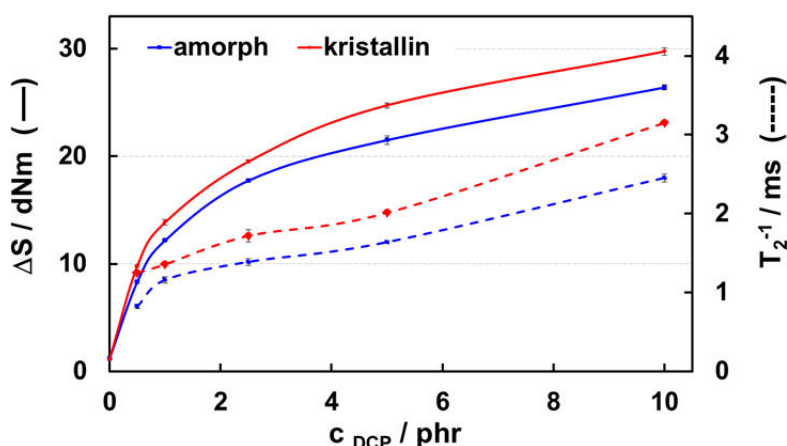


Abbildung 4-10: Drehmomentdifferenzen in Abhängigkeit des Ethylen-Gehaltes (t_{90} ; $n= 2$)

Der Grund für die geringeren Drehmomentwerte der EPDM 1 Mischungen ist, dass der dort vorhandene höhere Propylengehalt zu einer Verstärkung/Erhöhung des β -Zerfalls führt (Konkurrenzreaktion zur Vernetzungsreaktion), d. h. neben der Vernetzungsreaktion nimmt die Degradation zu. Die Ursache für den β -Zerfall liegt in dem + I-Effekt der Methylgruppe der Propylen-Einheit.

4.1.6 Einfluss der Vernetzungszeit auf die Vernetzungsdichte

Die Ergebnisse der Quellungsuntersuchungen zeigen, dass die Vernetzungsdichten von den t_{50} -Proben innerhalb des Fehlerbereichs der drei EPDM-Typen gleich sind. Bei Betrachtung der Vernetzungszeiten von t_{90} und $t_{90+30'}$ des gleichen EPDM-Typs ergeben sich ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Quellungsergebnissen. Die Unterschiede zwischen EPDM 2 und EPDM 3 sind minimal in Abhängigkeit der Vernetzungszeit, wohin-

gegen die Unterschiede in Abhängigkeit des Ethylen-Gehaltes (EPDM 1 - amorph; EPDM 2 - kristallin) bei einer Vernetzungszeit von t_{90} und $t_{90+30'}$ größer sind.

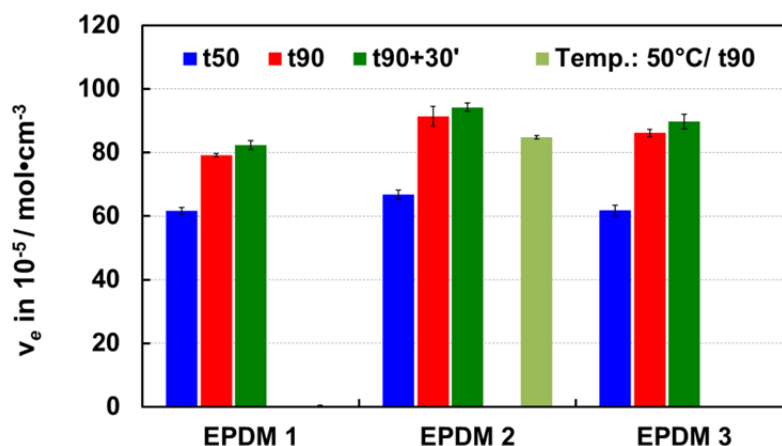


Abbildung 4-11: Vernetzungsdichten in Abhängigkeit des EPDM-Typs und der Vernetzungszeit (je 5 phr Peroxid) – Quellungsexperimente

Zur statistischen Prüfung der Ergebnisse wurde mit der t-Verteilung⁶ eine Angabe der Messunsicherheit mit einer Wahrscheinlichkeit bzw. einem Vertrauensbereich von P= 95 % erstellt. Dieser ergibt sich dadurch, dass aufgrund von Mess- und Gerätefehlern nie ein exakter Wert angegeben werden kann und so ein Bereich unter- und oberhalb berechnet werden muss. Für die Berechnung der Messunsicherheit gilt:

$$u = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad [179] \quad (4.1)$$

mit

u = Standardmessunsicherheit

t = Wert aus t-Tabelle

s = Standardabweichung

n = Anzahl der Messungen

Der Wert der t-Verteilung wird für n-1 eingesetzt [180]. Wird zum Mittelwert \bar{x} die Messunsicherheit u addiert und subtrahiert, so ergibt sich ein Vertrauensbereich (Limit of Confidence), der angibt in welchem Rahmen der wahre Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % liegt.

Anhand der berechneten Vertrauensbereiche in Tabelle 4-1 zeigt sich, dass bei allen EPDM-Typen ein Unterschied zwischen den Vernetzungsdichten bei den Vernetzungszeiten t_{50} und t_{90} vorliegt. In Abhängigkeit des EPDM-Typs können bei einer Vernetzungszeit von t_{50} innerhalb des Vertrauensbereichs jedoch keine Unterschiede festgestellt werden, da sie in einem ähnlichen Bereich liegen. Die Vertrauensbereiche der Vernetzungsdichten

⁶ Die Werte der t-Tabelle ergeben sich aus [180].

von t_{90} und $t_{90+30'}$ überschneiden sich bei EPDM 2 und EPDM 3, somit liegen dort im Rahmen der Messfehler keine Unterschiede vor.

Tabelle 4-1: Vertrauensbereiche der Quellungsergebnisse in Abhängigkeit der Vernetzungszeit und des EPDM-Typs (P= 95 %, n= 3; t= 4,303)

P= 95 %	EPDM 1 + 5 phr DCP	EPDM 2 + 5 phr DCP	EPDM 3 + 5 phr DCP
t_{50}	58,6 - 64,7·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³	62,5 - 71,0·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³	56,5 - 67,0·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³
t_{90}	77,5 - 80,7·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³	82,1 - 100,7·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³	82,8 - 89,5·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³
$t_{90+30'}$	78,0 - 86,6·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³	90,4 - 98,1·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³	82,7 - 96,7·10 ⁻⁵ mol·cm ⁻³

Ein vollständiger Vergleich der Vernetzungsdichten in Abhängigkeit der Vernetzungszeiten ist in Abbildung 4-12 dargestellt. Tabelle 4-2 zeigt die entsprechenden Vernetzungszeiten.

Tabelle 4-2: Vernetzungszeiten in Minuten in Abhängigkeit des Umsatzes t_x

	t_{50}	t_{85}	t_{90}	t_{95}	t_{100}	$t_{90+30'}$	$t_{90+60'}$	$t_{90+120'}$
t_x / min	1,4	5,5	7,3	10,4	27,1	37,3	67,3	127,3

Die Ergebnisse der verwendeten Methoden zeigen, dass die Vernetzungsdichten mit steigender Vernetzungszeit zunehmen und ab einer Vernetzungszeit von t_{95} (Relaxationszeit-NMR) eine Plateau-Bildung vorliegt. Da zwischen einem Umsatz von t_{95} und $t_{90+120'}$ ein Unterschied von 116,5 Minuten in der Vernetzungszeit liegt, jedoch keine signifikante Änderung der Vernetzungsdichte mehr auftritt, kann kein großer Anteil an reaktivem Peroxid mehr vorliegen.

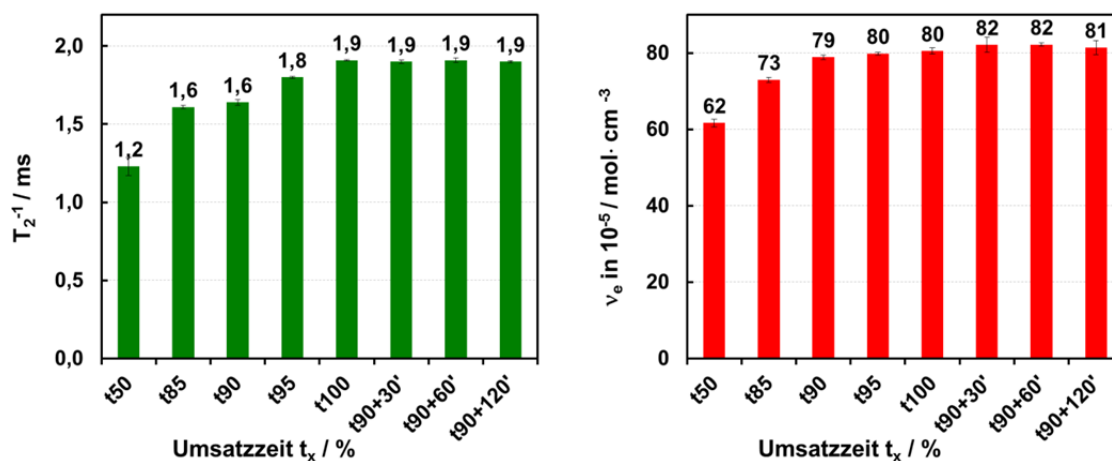


Abbildung 4-12: Vergleich der mittels Relaxationszeit-NMR (links) und Gleichgewichtsquellung (rechts) bestimmten Vernetzungsdichten in Abhängigkeit der Vernetzungszeiten (5 phr DCP, EPDM 1)

4.1.7 Einfluss von Coaktivatoren auf die Vernetzungsdichte

In einem weiteren Schritt sollte der Einfluss von Coaktivatoren auf die Vernetzungsdichte untersucht werden, da durch einen effektiven Coaktivator gegebenenfalls die Restperoxidkonzentration gesenkt werden kann, was zu einer Verbesserung der Alterungsstabilität führen sollte. Dazu musste erst ein zu den bisherigen Mischungen vergleichbares Peroxid/Coaktivator-Verhältnis gefunden werden, welches sowohl praxisgerecht ist als auch dem systematischen Vergleich dient. Es wurden Mischungen mit 5 phr DCP plus verschiedene Coaktivator-Konzentrationen hergestellt. Die zugehörigen Rheometer-Ergebnisse sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Es zeigt sich für eine Konzentration von 10 phr Coaktivator eine deutliche Zunahme der Vernetzungsdichte durch die Zugabe von TAIC und eine geringe Zunahme bei der Anwendung von XP.

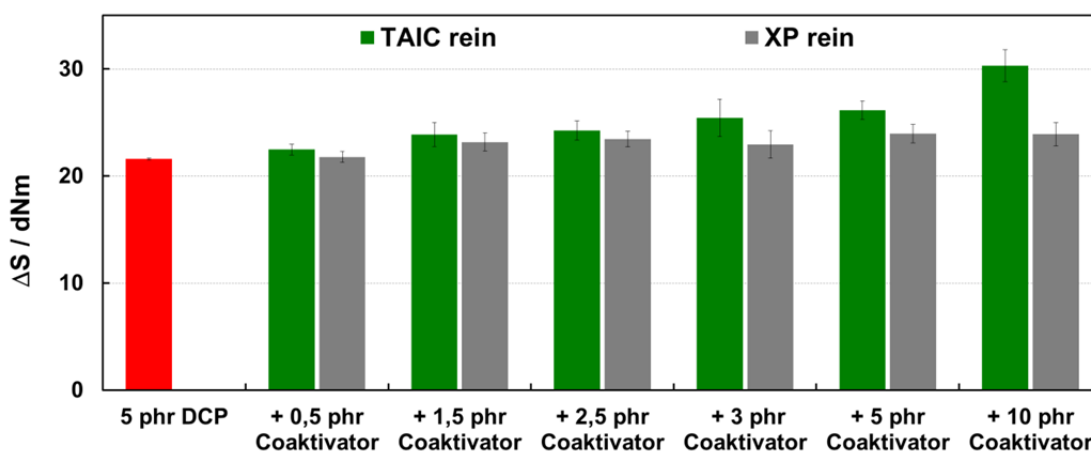


Abbildung 4-13: Vergleich der Drehmomentdifferenzen mit unterschiedlichen Coaktivator-Konzentrationen mit je 5 phr DCP in EPDM 1

Ein Vergleich zwischen Mischungen mit Coaktivator als Reinsubstanz (flüssig) und auf einem Trägermaterial gebunden wurde durchgeführt, um mögliche Fehler bei der Einarbeitung ausschließen zu können. Der Wirkstoffgehalt von 70 % wurde bei der Rezepturerstellung auf 100 % umgerechnet, um vergleichbare Vernetzungsdichten zu erhalten.

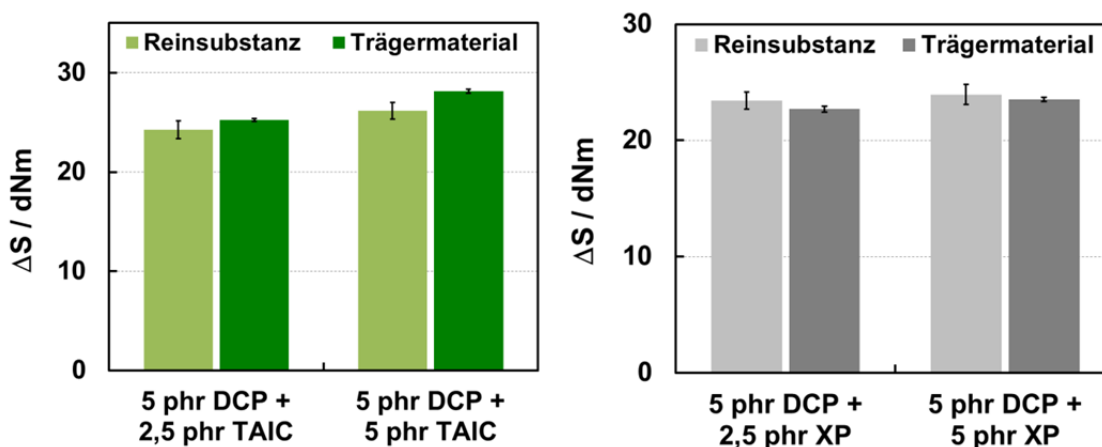


Abbildung 4-14: Vernetzungsdichten der Coaktivatoren – links: TAIC, rechts: XP, als Reinsubstanz und auf Trägermaterial (EPDM 1)

Die Ergebnisse in Abbildung 4-14 spiegeln die Problematik bei der Einarbeitung von flüssigen Komponenten, d. h. eine inhomogenen Verteilung der Coaktivatoren deutlich wider. Die Standardabweichung bei den Drehmomentdifferenzen (ΔS) im Rheometer von den Mischungen mit flüssigem Coaktivator ist deutlich höher als bei den Mischungen, die mit Coaktivatoren auf dem Trägermaterial hergestellt worden sind. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit im weiteren Verlauf der Arbeit die Coaktivatoren auf Trägermaterial eingesetzt.

Unter Berücksichtigung des Ziels dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen zur Reduzierung der Peroxid-Konzentration (Alterungsverhaltens). Dazu wurden Mischungen mit 1,5 phr Peroxid plus 3,5 phr TAIC / XP hergestellt.

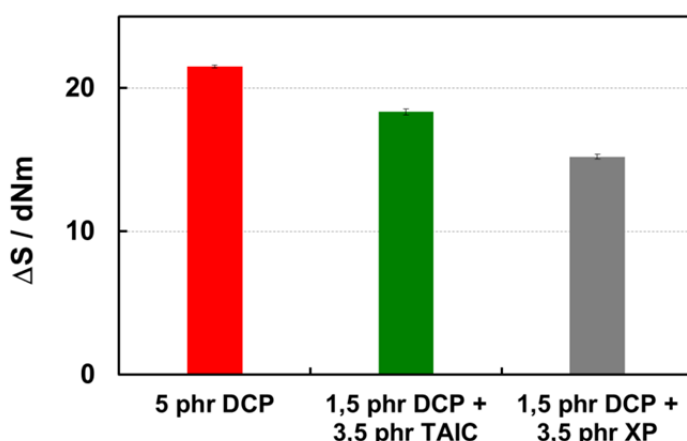


Abbildung 4-15: Drehmomentdifferenzen von Peroxid-Coaktivator-Systemen; Reduzierung der Peroxid-Konzentration (EPDM 1)

Die in Abbildung 4-15 dargestellten Ergebnisse zeigen eine deutliche Abnahme der Vernetzungsdichte, resultierend aus der Reduzierung der DCP-Konzentration, welche durch einen größeren Coaktivator-Anteil nicht ausgeglichen werden kann.

Für einen optimalen Vergleich sollte einerseits eine annähernd gleiche Vernetzungsdichte vorliegen, andererseits erfolgt in der Praxis empirisch ein Austausch der Hälfte des Peroxidanteils durch Coaktivatoren.

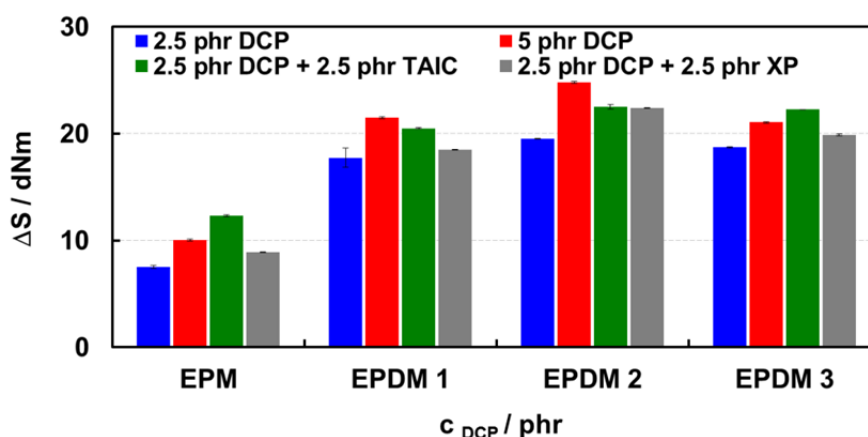


Abbildung 4-16: Drehmomentdifferenzen in Abhängigkeit des EPDM-Typs (Mikrostruktur) und der Coaktivatoren

Es wurde eine Konzentration von 2,5 phr Peroxid plus 2,5 phr Coaktivator festgelegt. Im Rahmen einer Systematik und der Vergleichbarkeit der Systeme sollte der Peroxidanteil konstant gehalten werden. Dies ist am Beispiel der beiden Coaktivatoren für DCP als Peroxid und als Funktion des EP(D)M-Typs in Abbildung 4-16 dargestellt.

Parallel dazu wurden für die bifunktionellen Peroxide DIPP und DHBP Mischungen mit Coaktivator hergestellt. Da der Verlauf, wie in Abbildung 4-16 gezeigt, sich für alle EPDM-Typen gleich verhält, sind in der folgenden Abbildung die Ergebnisse der beiden untersuchten Peroxide nur mit EPDM 1 und den verwendeten Coaktivatoren dargestellt.

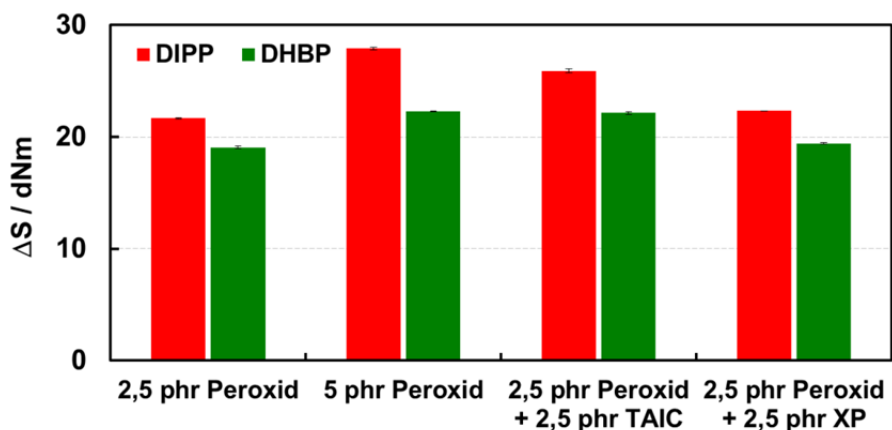


Abbildung 4-17: Drehmomentdifferenzen in Abhängigkeit des Peroxid- und des Coaktivator-Typs (EPDM 1)

TAIC als Coaktivator führt zu deutlich höheren Drehmomentdifferenzen im Vergleich zum XP-Produkt. Im Bezug zur Praxis würde ein Austausch von 5 phr Peroxid zu 2,5 phr Peroxid und 2,5 phr Coaktivator erfolgen. Unter Berücksichtigung dieses Vergleichs sind die erhaltenen Drehmomentwerte des ENB-Typs (EPDM 1 und EPDM 2) mit TAIC leicht erniedrigt. Die Drehmomentdifferenzen der VNB-EPDM Systeme (EPDM 3) sind leicht erhöht. Ebenso zeigt sich beim Einsatz von TAIC im EPM eine deutliche Verbesserung der Vernetzungsdichte, die mit dem XP-Produkt nicht beobachtet werden konnte. Gründe hierfür liegen darin, dass TAIC bei der Vernetzungsreaktion mit in das Netzwerk eingebaut wird und somit Doppelbindungen (3 Doppelbindungen pro TAIC-Molekül) im System vorliegen, die zur weiteren Verknüpfung führen können.

Darüber hinaus wurde ein Vergleich zwischen TAIC und TAC durchgeführt. Die Anwendung von TAIC und TAC innerhalb eines EPDM-Typs führt bei EPDM 2 zu einem Unterschied, wohingegen beim EPDM 1 und EPDM 3 die Werte innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich sind (Abbildung 4-18).

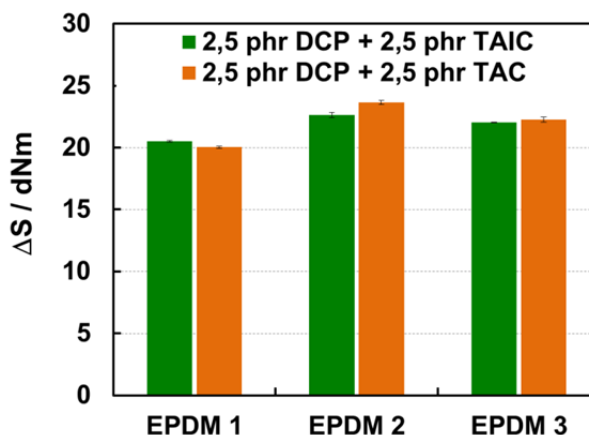


Abbildung 4-18: Vergleich der Drehmomentdifferenzen von TAIC und TAC (Trägermaterial)

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Schwerpunkt auf Untersuchungen mit TAIC gelegt, da dieses in der Praxis größere Anwendung findet.

4.1.8 Einfluss eines Alterungsschutzmittels auf die Vernetzungsdichte

Bisher wurden ausschließlich Mischungen mit Rezepturbestandteilen, die die Vernetzungsreaktion direkt beeinflussen, hergestellt und untersucht. In diesem Teil der Arbeit wurde in die Grundmischung aus EPDM 1 mit 5 phr DCP eine Konzentration von 0,5 phr des Alterungsschutzmittels TMQ eingemischt. Anhand der, in Kapitel 4.1.2 als empfindlichere Methoden ermittelten Rheometrie und Relaxationszeit-NMR-Messung wurden die Vernetzungsdichten bestimmt und so beide Systeme miteinander verglichen. Tabelle 4-3 zeigt die erhaltenen Werte für die Vernetzungsdichte aus den beiden Methoden sowie die t_{90} -Zeiten aus dem Rheometer.

Tabelle 4-3: Vergleich der t_{90} -Zeiten und der Vernetzungsdichten einer Mischung ohne TMQ und mit 0,5 phr TMQ (5 phr DCP in EPDM 1, t_{90})

	t_{90} / min	ΔS / dNm	T_2^{-1} / ms^{-1} / (T_2 / ms)
5 phr DCP	7,3	$21,5 \pm 0,1$	$1,64 \pm 0,024$ / (0,61)
5 phr DCP + 0,5 phr TMQ	7,5	$20,8 \pm 0,3$	$1,59 \pm 0,035$ / (0,63)

Die Ergebnisse zeigen jeweils ähnliche Werte für die Vernetzungsdichten der beiden Vulkanisate. Je größer der Wert von T_2^{-1} (je kleiner T_2) ist, desto geringer ist die Kettenbeweglichkeit und desto höher ist somit die Vernetzung. Das Ergebnis des Relaxationszeit-NMR korreliert somit gut mit den Werten des Rheometers, denn auch dort weist das Vulkanisat ohne TMQ eine leicht höhere Vernetzungsdichte auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass TMQ zwar als Radikalfänger fungiert, dass aber, wie die Ergebnisse aus Tabelle 4-3 zeigen, die Vernetzungsdichte nur in geringem Maße reduziert wird. Somit kann TMQ als Alterungsschutzmittel für peroxidisch vernetzte EPDM-Mischungen in geringen Konzentrationen eingesetzt werden, wie es auch für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit erfolgt ist.

4.1.9 Vergleich der Polymer-Typen und deren Einfluss auf die Vernetzungsdichte

Die abschließende Bestimmung der Vernetzungsdichten wurde in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Polymer-Typen durchgeführt. Es sollte ein Vergleich zwischen den Polymeren EPM, EPDM 1 (ENB), HNBR sowie EVA erfolgen, da diese Polymere alle eine vollständig gesättigte Hauptkette besitzen. Für die Vernetzung wurde DCP verwendet. HNBR zeichnet sich bei diesem Vergleich durch seine schnelle Vulkanisationsgeschwindigkeit aus (vergl. Kapitel 8, Tabelle 8-3), dagegen führt die peroxidische Vernetzung des EPDM aufgrund der Dien-Komponente und den ablaufenden Additions- sowie Kombinationsreaktionen zu hohen Vernetzungsdichten. Die folgende Abbildung 4-19 zeigt zudem die geringeren Vernetzungseffizienzen des EVA, resultierend aus der größeren Geschwindigkeitskonstanten der Kettenspaltungsreaktion gegenüber der Geschwindigkeitskonstanten der Vernetzungsreaktion. Hierfür ist die, aufgrund der Polymerkonfiguration hohe Anzahl an tertiären C-Atomen in der Polymerkette verantwortlich, welche zusätzlich mit Acetylgruppen substituiert sind. Ein + I-Effekt von seitenständigen Methylgruppen zur Stabilisierung von Radikalen entfällt. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht negativ zu bewerten, sie wird u. a. zum Verkleben von Modulen der Solarzellentechnik ausgenutzt.

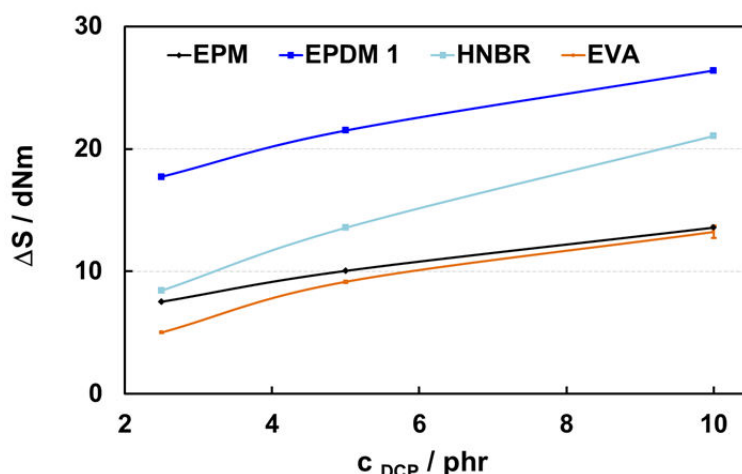


Abbildung 4-19: Vergleich der Vernetzungsdichten der unterschiedlichen Polymer-Typen unter Variation der DCP-Konzentration ($n=2$)

Der hydrierte Acrylnitril-Butadien-Kautschuk weist zwar einerseits höhere Vernetzungsdichten als EVA und EPM auf, erreicht jedoch nicht das Niveau des EPDMs, der durch die Dien-Komponente und die dadurch möglichen Vernetzungsreaktionen (Addition und Kombination) ein sehr hohes Vernetzungsniveau erreicht. Tertiäre C-Atome im Bereich der Acrylnitrilgruppe dürften zudem für das niedrigere Vernetzungsniveau im Vergleich zum EPDM verantwortlich sein.

4.2 Physikalische Prüfungen

Zur weiteren Charakterisierung der Vulkanisateigenschaften und des Alterungsverhaltens wurden physikalische Prüfmethode (Zugversuch und Druckverformungsrest) angewendet. Die Untersuchungen des Druckverformungsrests (DVR) wurden zur Charakterisierung der Alterungsprozesse bei Temperaturen von 23°C (RT), 70°C und 130°C für jeweils 70 Stunden durchgeführt. Für alle Untersuchungen wurde EPDM 1 verwendet. Die Durchführung der Zugversuche erfolgte, um einen Vergleich zwischen den physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit des EPDM-Typs, der Art des Peroxids, der Vulkanisationszeit sowie von Coaktivatoren und Alterungsschutzmitteln zu erhalten.

4.2.1 Einfluss der Dien-Komponente und des Ethylen-Gehaltes

In Abbildung 4-20 sind sowohl die Ergebnisse der Zugversuche dargestellt als auch die Ergebnisse der Druckverformungsrestprüfung nach einer Dauer von 70 Stunden bei 130°C. Die erzielten Zugfestigkeitswerte liegen deutlich unterhalb der Standardwerte von Praxismischungen (~ 20 MPa). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die in dieser Arbeit verwendeten Mischungen Modellmischungen ohne den Zusatz von verstärkenden Füllstoffen sind.

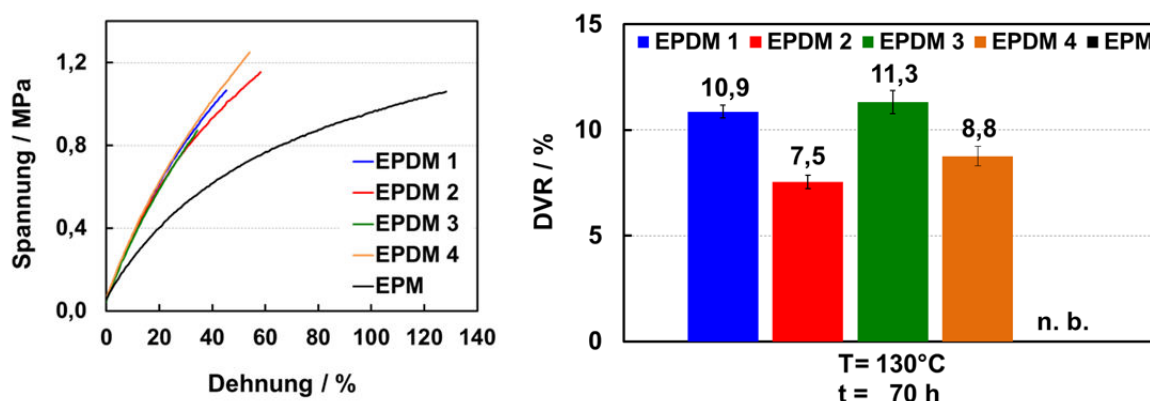


Abbildung 4-20: Physikalische Prüfungen der EP(D)M-Typen (5 phr DCP, t_{90}), - links: Spannungs-Dehnungs-Kurven, rechts: Ergebnis des DVR nach 70 Stunden ($T = 130^\circ\text{C}$)⁷

Der Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven zeigt einen starken Einfluss der Art der Dien-Komponente auf die physikalischen Eigenschaften der Elastomere. EPM erreicht aufgrund der geringeren Vernetzungsdichte höhere Reißdehnungswerte als die EPDM-Typen. Die Dien-Komponenten DCPD (EPDM 4) und ENB (EPDM 1) bewirken Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. DCPD zeigt höhere Spannungs-Dehnungs-Werte als der amorphe ENB (EPDM 1). Das sehr reaktive VNB (EPDM 3) weist die deutlich geringsten Spannungs-Dehnungs-Werte auf, was auf die Polymermikrostruktur bedingt durch die VNB-Komponente zurückzuführen ist. Die hier dargestellten

⁷ n.b.: Das Material war aufgrund der Prüfbedingungen zerflossen, so dass eine Messung nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Ergebnisse der Spannungs-Dehnungs-Versuche zeigen bei einer Konzentration von 5 phr DCP für die Reißdehnung eine Reihung von DCPD > ENB (amorph) > VNB. Weiterhin kann gezeigt werden, dass von EPDM 1 zu EPDM 2, d. h. mit steigendem Ethylengehalt die Zugfestigkeit sowie die Reißdehnung aufgrund kristalliner Anteile zunehmen.

Der Druckverformungsrest wird in füllstofffreien Systemen hauptsächlich von der Polymermikrostruktur beeinflusst. Aus der vorherigen Abbildung zeigt sich, dass der amorphe ENB-EPDM-Typ (EPDM 1) einen höheren und somit schlechteren DVR-Wert aufweist als der kristalline ENB-EPDM-Typ (EPDM 2). Die Vernetzungsdichte von EPDM 1 ist bei einer Konzentration von 5 phr DCP geringer als bei EPDM 2. Die Unterscheidung zwischen der Art der Dien-Komponente zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei den Spannungs-Dehnungs-Werten. DCPD (EPDM 4) weist die höchste Vernetzungsdichte, die höchsten Spannungs-Dehnungs-Werte und den geringsten Druckverformungsrest im Vergleich zu ENB (EPDM 1) und VNB (EPDM 3) auf. Die DVR-Werte der amorphen EPDM-Typen ENB und VNB unterscheiden sich innerhalb des Fehlerbereichs nicht. Die erhaltenen Drehmomentdifferenzen der Systeme unterscheiden sich nur minimal (ENB: 21,5 dNm und VNB: 21,1 dNm). Somit liegt hier eine gute Korrelation vor, dass hohe Vernetzungsdichten, die sich aus der Polymermikrostruktur ergeben, zu geringen und somit guten Ergebnissen der Druckverformungsrestprüfungen führen. Die DVR-Werte für EPM konnten nicht bestimmt werden, da das System nach 70 Stunden bei 130°C zerflossen und vollständig zerstört war. Dies ist ein Hinweis auf eine schlechte thermisch-oxidative Alterungsbeständigkeit des peroxidisch vernetzten EPMs. Weitere Untersuchungen dazu erfolgen in Kapitel 4.7.1.

4.2.2 Einfluss des Peroxid-Typs und der -Konzentration

Bei einer Temperatur von 130°C zeigt sich, dass der DVR mit steigender Peroxid-Konzentration zunimmt (Annahme: Nachvernetzung / Alterung unter Deformation). Bei einer Messtemperatur von 70°C und 23°C (RT) bleibt der DVR mit steigender Peroxid-Konzentration annähernd gleich. Dieses Verhalten zeigt sich für alle drei Peroxide und ist exemplarisch für eine Temperatur von 130°C für alle Peroxide und in Abhängigkeit der Temperatur nur für DIPP in Abbildung 4-21 dargestellt.

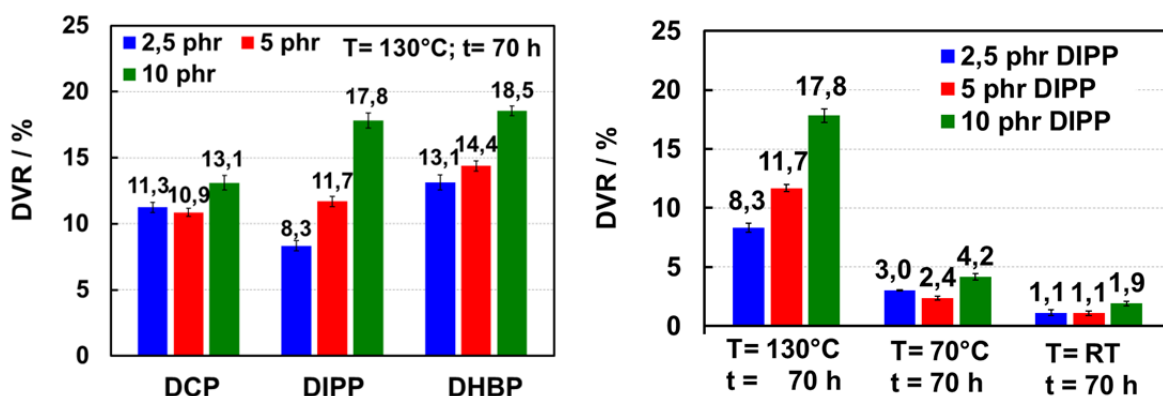


Abbildung 4-21: Ergebnisse der Druckverformungsrestprüfung der Proben unter Variation des Peroxids in Abhängigkeit der Konzentration (*links*) und der Temperatur (*rechts*)

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 4-22 exemplarisch für DCP sowie für alle Peroxid-Typen die Ergebnisse der Reißdehnungswerte dargestellt. Da die Werte der Zugfestigkeiten, wie zuvor bereits erwähnt, in diesen ungefüllten Systemen generell sehr gering sind, erfolgt der Vergleich basierend auf den Ergebnissen der Reißdehnung. Die Reißdehnungswerte nehmen mit steigender Peroxid-Konzentration und somit mit steigender Vernetzungsdichte, resultierend in einer Versteifung des Materials, ab.

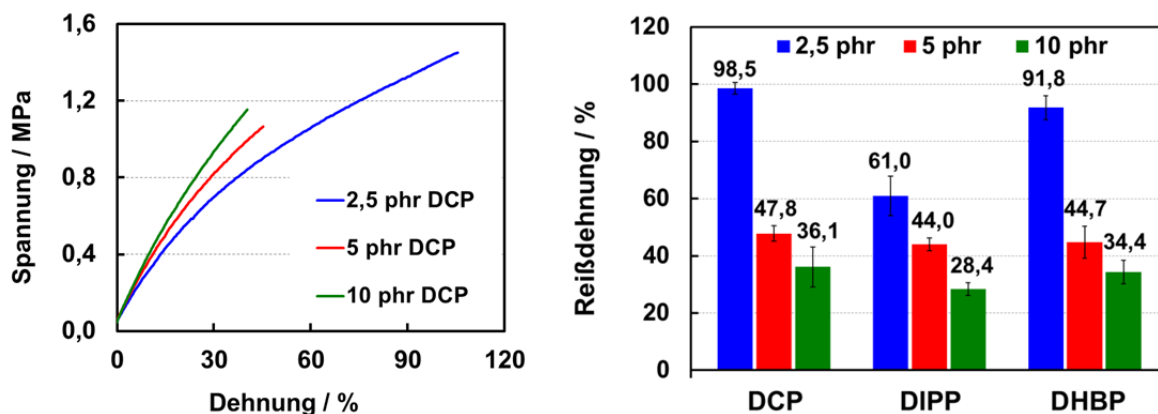


Abbildung 4-22: Physikalische Prüfungen in Abhängigkeit der DCP-Konzentration (EPDM 1, t_{90}), - *links*: Spannungs-Dehnungs-Kurven, *rechts*: Ergebnisse für die Reißdehnung

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abhängigkeit des Peroxid-Typs zeigen ein jeweils ähnliches Verhalten. Eine leichte Tendenz zur Erweichung des Materials von DIPP über DHBP zu DCP ist anhand von Abbildung 4-23 erkennbar.

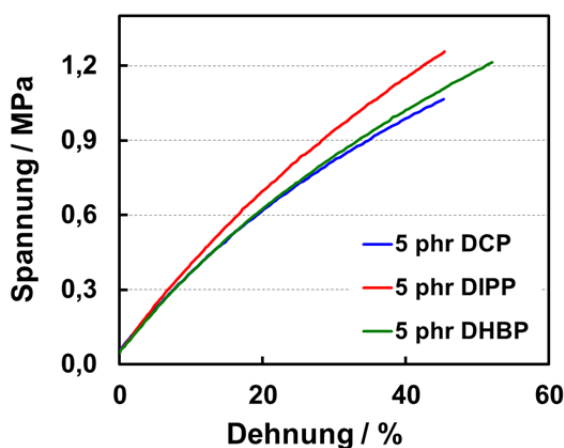


Abbildung 4-23: Spannungs-Dehnungs-Kurven – Vergleich der Peroxide (5 phr Peroxid, EPDM 1, t_{90})

Die drei Peroxide weisen unabhängig von ihrer Struktur und Funktionalität bei einer Konzentration von 5 phr vergleichbare Reißdehnungswerte auf. Die entsprechenden Ergebnisse des Druckverformungsrestes zeigen ebenfalls keine auffälligen Unterschiede zwischen den Peroxiden (vergl. Abbildung 4-21). Hieraus lässt sich schließen, dass für alle untersuchten Peroxid-Typen der in Abbildung 3-14 schematisch dargestellte radikalische

Reaktionsmechanismus gleich abläuft. Auch die kinetischen Reaktionen und somit die Aktivierungsenergien der Peroxide unterscheiden sich nur geringfügig (vergl. Tabelle 3-5). Darüber hinaus ist ebenfalls die statistische Verteilung der Vernetzungsstellen bezüglich des Polymerrückgrats sowie der Dien-Komponente vergleichbar.

4.2.3 Einfluss der Vernetzungszeit

Bei Betrachtung der verschiedenen Vernetzungszeiten zeigt sich ebenfalls, dass der DVR bei 130°C mit steigenden Vernetzungszeiten aufgrund der Nachvernetzung / Alterung abnimmt, bei 70°C und 23°C bleibt er dagegen annähernd gleich.

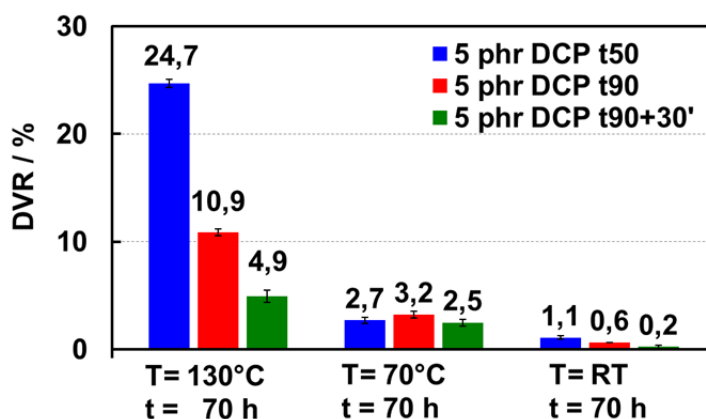


Abbildung 4-24: Ergebnisse der Druckverformungsrestprüfung der DCP-Proben in Abhängigkeit der Vernetzungszeit und der Alterungstemperatur (EPDM 1)

Die Zunahme der Vernetzungszeit spiegelt sich aufgrund der höheren Vernetzungsdichte in der Abnahme der Reißdehnung wider. Entsprechend der für eine Minimierung des Restgehaltes an Peroxid in Verbindung mit einer noch wirtschaftlichen Vulkanisationszeit wurde diese in einem kleinen Zeitfenster festgesetzt. Es liegen minimale Unterschiede in den Ergebnissen zwischen t_{100} und $t_{90+30'}$ vor.

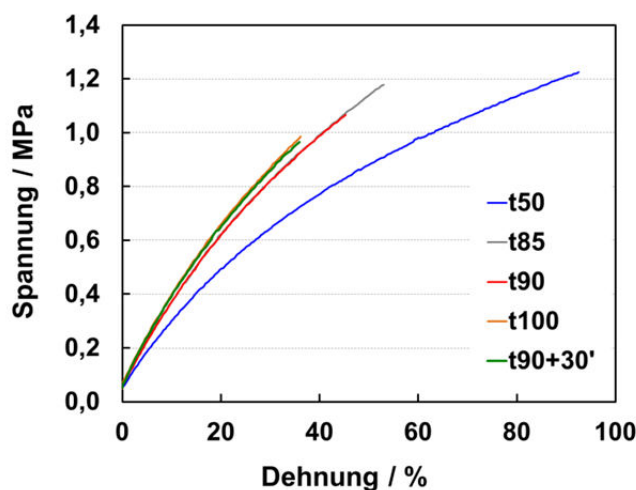


Abbildung 4-25: Spannungs-Dehnungs-Kurven - Variation der Vernetzungszeit (5 phr DCP, EPDM 1)

Eine Korrelation der physikalischen Daten aus Abbildung 4-24 und Abbildung 4-25 zeigt die Abnahme des physikalischen Wertenniveaus mit steigenden Vernetzungszeiten aufgrund der höheren Vernetzungsdichten und der somit auftretenden Versteifung des Materials. Zudem ist ab einer Vernetzungszeit von t_{100} eine Plateau-Bildung erkennbar.

4.2.4 Einfluss von Coaktivatoren

Der DVR wird durch den Einsatz des Coaktivators TAIC bei einer Alterungstemperatur von 130°C, d. h. oberhalb der Zersetzungstemperatur des DCP (~ 120°C), verbessert. Bei Alterungstemperaturen (70°C und 23°C) unterhalb der DCP-Zersetzungstemperatur zeigt sich innerhalb der Fehlergrenzen kein Unterschied zwischen einem System nur mit Peroxid und einer Mischung, in der ein bestimmter Peroxid-Anteil durch Coaktivator ersetzt wurde.

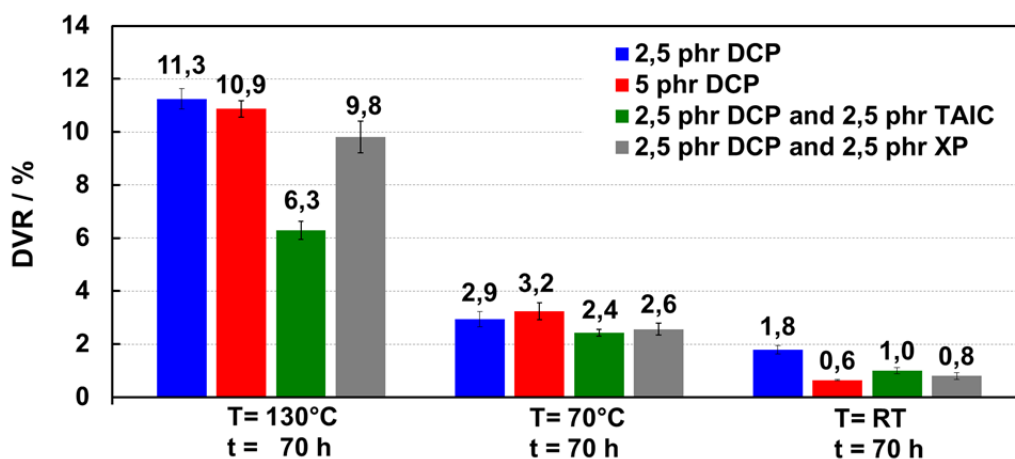


Abbildung 4-26: Ergebnisse der Druckverformungsrestprüfung von Coaktivator-Proben in Abhängigkeit der Vernetzungszeit und der Alterungstemperatur (EPDM 1)

Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zeigen sich deutlich bei der Reißdehnung. Mischungen mit Coaktivator (TAIC, XP oder TAC) weisen höhere Reißdehnungswerte auf, als die Mischung mit nur 5 phr DCP.

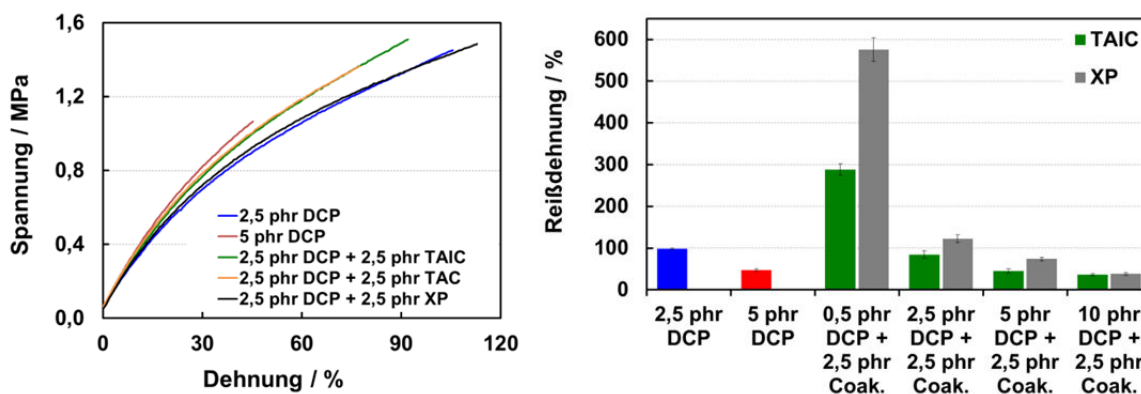


Abbildung 4-27: Physikalische Prüfungen der Coaktivator-Systeme (EPDM 1, t_{90}), - links: Spannungs-Dehnungs-Kurven, rechts: Ergebnisse der Reißdehnung unter Variation der Peroxid-Konzentration

Der Einsatz des Coaktivators XP führt zu einem deutlichen Anstieg der Reißdehnung und somit zu einer erhöhten Elastizität des Elastomers. Der Austausch von TAC durch TAIC führt bei gleichem Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve zu einer Verbesserung der Zugfestigkeit. Eine deutliche Erhöhung des Peroxid-Anteils bei gleichbleibender Coaktivator-Konzentration (vergl. Abbildung 4-27 rechts) führt zu einer deutlichen Abnahme der Reißdehnung. Bei gleicher Peroxid-Konzentration (5 phr DCP) mit 2,5 phr Coaktivator und ohne Coaktivator ist das Wertenniveau annähernd identisch. Bei einer vierfachen Peroxid-Konzentration im Vergleich zum Coaktivator-Anteil liegt keine Unterscheidung zwischen den beiden Coaktivator-Typen mehr vor, somit überwiegt der Einfluss des Peroxids. Von den Systemen mit Coaktivator wurden in Abhängigkeit der Vernetzungszeit ebenfalls Zugversuche durchgeführt. Die Ergebnisse spiegeln das gleiche Verhalten wie bei den Mischungen ohne Coaktivator wider, d. h. es ist kein Einfluss des Coaktivators erkennbar.

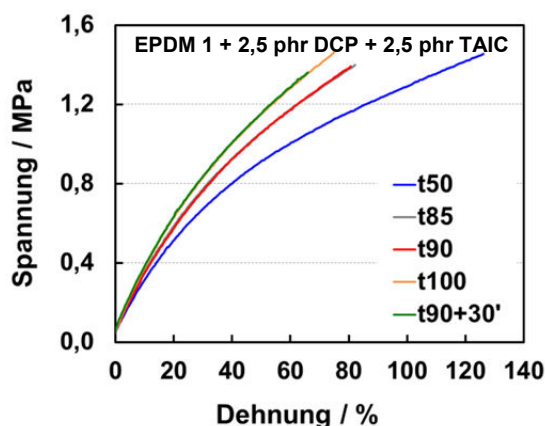


Abbildung 4-28: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Coaktivator-Proben: EPDM 1 + DCP + TAIC in Abhängigkeit der Vernetzungszeit

Der Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abhängigkeit des EP(D)M-Typs mit Coaktivator zeigt eine deutliche Veränderung der Materialeigenschaften des teilkristallinen EPDM (EPDM 2) mit TAIC. Aus Abbildung 4-29 ergibt sich, dass die Spannungs-Dehnungswerte im Vergleich zu den anderen EPDM-Typen deutlich erhöht sind.

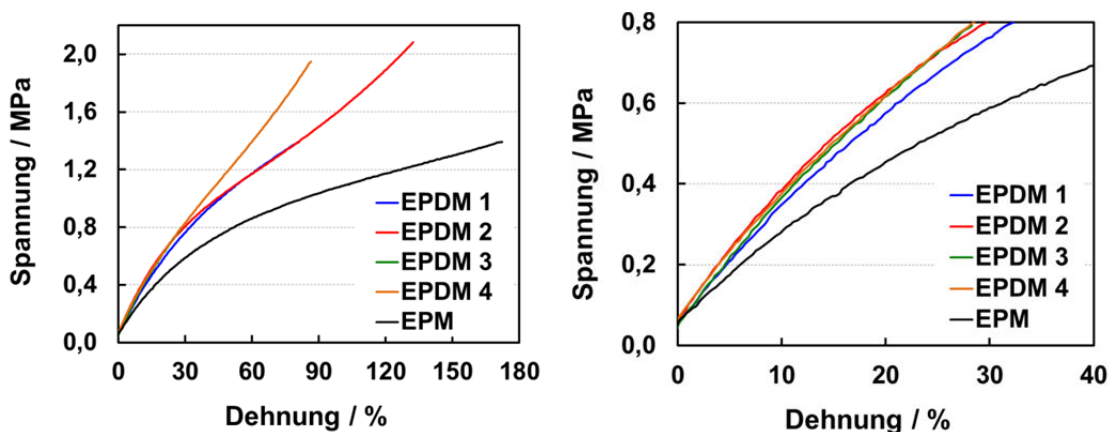


Abbildung 4-29: links: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Coaktivator-Proben: 2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC unter Variation des EP(D)M-Typs (t_{90}), rechts: vergrößerter Ausschnitt im Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurven

4.2.5 Einfluss von Alterungsschutzmitteln

Der Einsatz des Alterungsschutzmittels TMQ zeigt keinen Einfluss auf den Druckverformungsrest, es liegt das gleiche Verhalten wie beim System ohne TMQ vor. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da von TMQ bekannt ist, dass es die Vernetzungsreaktion im Gegensatz zu anderen Antioxidantien kaum unterdrückt. Dies kann auch mit den erhaltenen Vernetzungsdichten aus Tabelle 4-3 bestätigt werden.

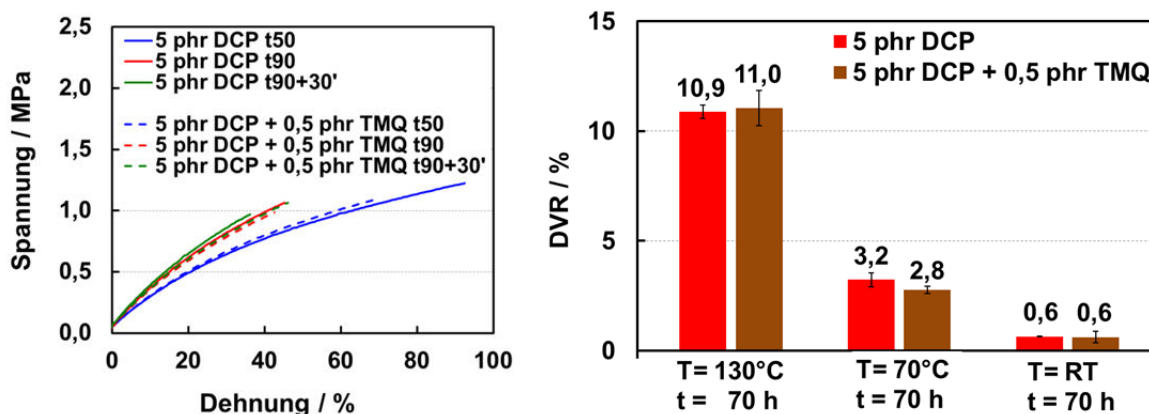


Abbildung 4-30: Physikalische Prüfungen der Systeme mit und ohne TMQ (EPDM 1, t_{90}) – links: Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abhängigkeit der Vernetzungszeit, rechts: DVR Ergebnisse in Abhängigkeit der Temperatur Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abhängigkeit der Vernetzungszeit

Darüber hinaus führt die Zugabe von TMQ erwartungsgemäß zu keiner Veränderung der Spannungs-Dehnungs-Kurve, was gut mit den Ergebnissen der DVR-Messungen korreliert. Generell kann festgehalten werden, dass beim untersuchten System der Einsatz von TMQ keinen Einfluss auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften ausübt.

4.2.6 Vergleich der verschiedenen Polymer-Typen

Es erfolgte ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften bei den unterschiedlichen Polymer-Typen. Eine Untersuchung der EVA-Systeme war aufgrund starker Blasenbildung und Kristallisation in den hergestellten Prüfkörpern nicht möglich. Daher erfolgte der Vergleich nur zwischen EPM, ENB-EPDM (EPDM 1) und HNBR mit jeweils 5 phr DCP (t_{90}). Bei den Spannungs-Dehnungs-Kurven der drei Polymere zeigt sich die gute Elastizität des HNBR resultierend aus der Acrylnitril-Gruppe (34 % ACN-Gehalt). Die Reißdehnungswerte des HNBR-Vulkanisats sind höher als beim EPDM-Vulkanisat. Dies korreliert gut mit den Ergebnissen aus den Messungen der Vernetzungsdichten (vergl. Abbildung 4-19), da hohe Vernetzungsdichten zu geringeren Kettenbeweglichkeiten und somit zu einer geringeren Reißdehnung führen. Ursachen für diese Unterschiede bei den Polymeren können sterische Gründe sein, da die Elastizität beim EPDM durch die Dien-Komponente in der Seitengruppe gehindert sein kann.

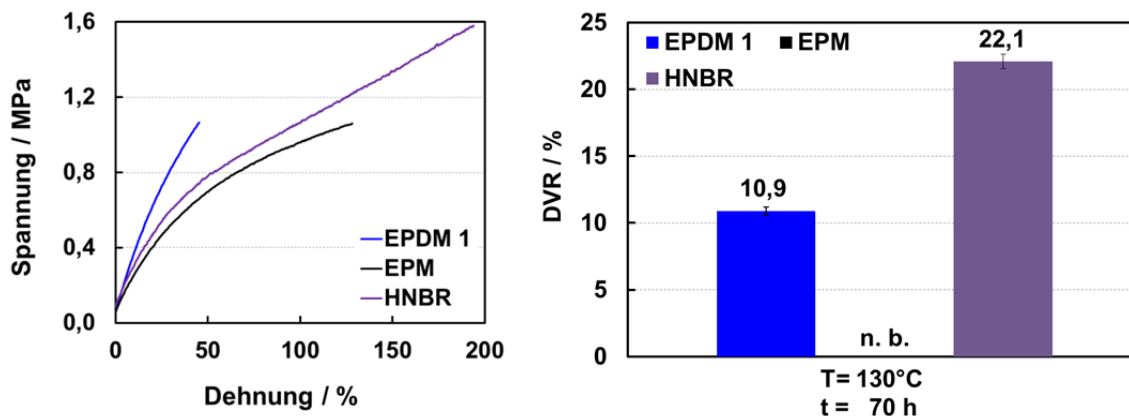


Abbildung 4-31: Spannungs-Dehnungs-Kurven (links) sowie die Ergebnisse der DVR-Messungen in Abhängigkeit des Polymer-Typs (5 phr DCP, t_{90})

Die guten Eigenschaften der geringen bleibenden Verformung des EPDM spiegeln sich in einem deutlich besseren Druckverformungsrest wieder. Das EPDM-Vulkanisat weist, wie zuvor beschrieben, deutlich höhere Vernetzungsdichten auf, wodurch Fließprozesse unterdrückt werden. Die DVR-Proben des EPM konnten nicht vermessen und ausgewertet werden, da sie aufgrund schlechter Alterungsstabilität zerflossen waren.

4.3 Methodenentwicklung und -vergleich zur Bestimmung des Restperoxidgehaltes

Die Untersuchungen zum Restperoxidgehalt dienen zum einen der Auswahl einer Methode für die Bestimmung und Quantifizierung des Restperoxidgehaltes. Zum anderen soll der Einfluss des Restperoxidgehaltes auf die Alterung unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.1 bestimmten Vernetzungsdichten dargestellt werden.

Die Bestimmung des Restperoxidgehaltes wurde an Elastomer-Proben mit verschiedenen Vernetzungszeiten und Peroxid-Konzentrationen sowie unter Variation des Peroxid- und Polymer-Typs durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden drei Methoden angewendet, die Titration, die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) mit quantitativer Detektion der Reaktionsenthalpie sowie die RP-18-Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben einem Vergleich der Methoden auch die Optimierung und Validierung vorgenommen.

4.3.1 Titration

Die Bestimmung des Restperoxidgehaltes mittels Titration wurde gemäß ISO-Norm 14932 durchgeführt (vergl. Kapitel 7.5.1) [181]. Es konnten die Restperoxidgehalte für die Peroxide DCP und DIPP erfolgreich bestimmt werden. Dazu wurden die in Tabelle 4-4 genannten Parameter aus der ISO-Norm bei der Berechnung eingesetzt.

Tabelle 4-4: Parameter für die Berechnung des Restperoxidgehaltes nach ISO 14932

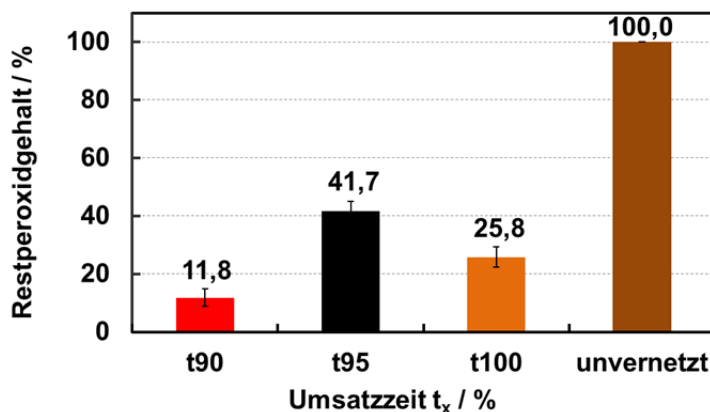
Peroxid	Probenmenge m_3 / mg	Molare Masse $M_3 / \text{g/mol}$	Peroxidfaktor $f_{PI} -$	Anzahl Peroxid- gruppen $n_3 / -$
DCP	300	270,4	1,075	1
DIPP	200	338,5	1,138	2

Für die Untersuchungen mittels Titration wurden das Systeme EPDM 1 mit 5 phr DCP verwendet. Von beiden Systemen wurden die unvernetzten Mischungen sowie die Vulkanisate der Umsatzzeiten t_{90} , t_{95} und t_{100} untersucht, da die Empfindlichkeit der Methode ermittelt werden sollte und dieser Umsatzbereich praxisrelevant ist. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Farbänderung der Reaktionslösung während der Titration. Diese ist am Beispiel des unvernetzten EPDM 1 mit DCP in Abbildung 4-32 dargestellt.



Abbildung 4-32: Farbänderung von gelb zu farblos während der Titration mit einer Natriumthiosulfatlösung (5 phr DCP in EPDM 1 - unvernetzt)

In Abbildung 4-33 sind die gemessenen Restperoxidgehalte des Systems von EPDM 1 und 5 phr DCP als Funktion der Umsatzzeiten⁸ t_x (Vernetzungszeiten in %) dargestellt.

Abbildung 4-33: Mittels Titration bestimmte Restperoxidgehalte (in %) der Vulkanisate als Funktion von t_x (EPDM 1, 5 phr DCP)

Aufgrund der starken Messfehler wurde exemplarisch für das System von EPDM 1 + 5 phr DCP eine t -Verteilung⁶ zur Angabe des Vertrauensbereichs erstellt (vergl. Kapitel 4.1.6). Die Berechnung der Standardmessunsicherheit u erfolgte mittels der Gleichung 4.1.

⁸ Umsatzzeit t_x bezogen auf das maximale Drehmoment.

Tabelle 4-5: Vertrauensbereiche der Titrationsergebnisse in Abhängigkeit der Vernetzungszeit für EPDM 1 mit 5 phr DCP (P= 95%, n= 3; t= 4,303)

P= 95 %	t ₉₀	t ₉₅	t ₁₀₀	unvernetzt
EPDM 1 + 5 phr DCP	2,7 - 20,8 %	31,6 - 51,9 %	14,8 - 36,8 %	99,7 - 100,3 %

Die Vertrauensbereiche aus Tabelle 4-5 zeigen deutlich die großen Schwankungen der Ergebnisse der Titrationmethode auf. Die Grenzen der Vertrauensbereiche der vernetzten Systeme überschneiden sich. Es ist also lediglich eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Ergebnissen der vernetzten und der unvernetzten Systeme möglich, eine genaue Differenzierung bei den Vulkanisaten mit unterschiedlichen Umsatzzeiten kann nicht erfolgen.

In Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse der mittels Titration bestimmten Restperoxidgehalte von verschiedenen Polymeren und Peroxiden aufgeführt.

Tabelle 4-6: Mittels Titration bestimmte Restperoxidgehalte (in %) von EPDM 1- und HNBR-Vulkanisaten als Funktion von t_x (n= 3)

Mischung	RPG t ₉₀ / %	RPG t ₉₅ / %	RPG t ₁₀₀ / %
EPDM 1 + 5 phr DCP	11,8 ± 3,0 (S _{rel} : 25,3 %)	39,5 ± 14,3 (S _{rel} : 8,0 %)	25,8 ± 3,6 (S _{rel} : 14,0 %)
EPDM 1 + 5 phr DIPP	5,0 ± 0,6 (S _{rel} : 12,0 %)	6,5 ± 0,6 (S _{rel} : 9,2 %)	4,1 ± 0,4 (S _{rel} : 9,8 %)
HNBR + 5 phr DCP	2,9 ± 0,1 (S _{rel} : 2,9 %)	4,2 ± 0,3 (S _{rel} : 4,2 %)	1,4 ± 0,1 (S _{rel} : 1,4 %)
HNBR + 5 phr DIPP	4,9 ± 1,0 (S _{rel} : 19,5 %)	12,5 ± 1,3 (S _{rel} : 4,0 %)	12,6 ± 1,5 (S _{rel} : 12,6 %)

Alle Messwerte beruhen auf einer Dreifachbestimmung. Anhand der Ergebnisse wird erneut deutlich, dass unter Berücksichtigung der Fehler nur eine zuverlässige Unterscheidung zwischen vernetztem und unvernetztem Material erfolgen kann. Es kann auch bei diesen Messungen kein signifikanter Unterschied zwischen den Vulkanisaten der verschiedenen Umsatzzeiten getroffen werden. Weiterhin äußert sich eine starke Ungenauigkeit der Methode in den deutlichen Standardabweichungen zwischen den einzelnen Messungen eines Systems (vergl. relative Standardabweichungen in Tabelle 4-6). Somit ist die Titrationmethode aufgrund mangelnder Präzision nicht für das zu untersuchende Anwendungsgebiet geeignet. Weitere Untersuchungen mit der Titrationmethode wurden daher nicht durchgeführt.

4.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mittels der DSC-Methode erfolgte die Bestimmung der Reaktionsenthalpie, um Rückschlüsse auf den Restperoxidgehalt ziehen zu können. Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass die gemessene Reaktionsenthalpie mit ansteigender Vernetzungszeit erwartungs-

gemäß abfällt. Bei einer Vernetzungszeit von t_{90+30} ist keine Reaktionsenthalpie und damit kein Restperoxidgehalt detektierbar. Dieses Ergebnis erklärt sich dadurch, dass diese Probe 30 Minuten länger als die Standardvulkanisationszeit von t_{90} vulkanisiert wurde und somit "über-vulkanisiert" ist. Die Konzentration des Restperoxids liegt unterhalb der Nachweisgrenzen des Verfahrens, die in Tabelle 4-7 für die verschiedenen Peroxide zusammengestellt sind.

Tabelle 4-7: Nachweisgrenzen (Limit of Detection - LOD) der Peroxide in EPDM 1⁹

EPDM 1	LOD / J / g
DCP	0,13
DIPP	0,13
DHBP	0,16

Gemäß des Reaktionsfortschritts nimmt der Restperoxidgehalt der Proben von t_{90+30} über t_{90} zu t_{50} zu. Jedoch zeigt sich auch, dass die Ergebnisse der DSC bei Peroxid-Konzentrationen unterhalb von 2,5 phr und bei einem erhöhten kristallinen Anteil im EPDM keine deutlichen und damit zuverlässig auswertbaren Signale mehr aufweisen. Abbildung 4-34 zeigt exemplarisch am Beispiel des EPDM 3 die erhaltenen Reaktionsenthalpien.

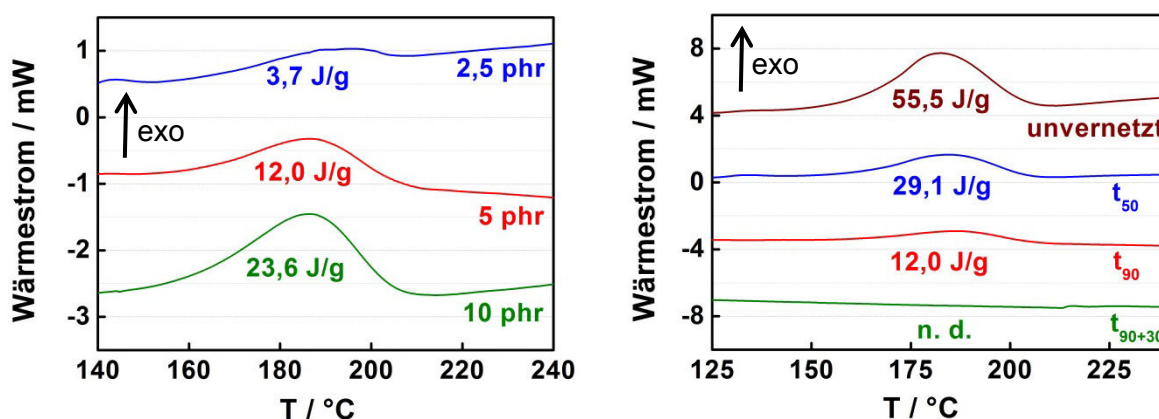


Abbildung 4-34: Reaktionsenthalpien von Mischungen und Vulkanisaten mit EPDM 3 – links: Variation der eingesetzten DCP-Konzentration (t_{90}), rechts: Variation der Vulkanisationszeit (5 phr DCP)

In Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9 sind die Ergebnisse verschiedener Mischungen dargestellt. In die Berechnung des Restperoxidgehaltes aus der Reaktionsenthalpie wurde jeweils die Reaktionsenthalpie des unvernetzten Materials einbezogen.

⁹ Die Berechnung erfolgte über das Signal-Rausch-Verhältnis.

Tabelle 4-8: Mittels DSC bestimmte Restperoxidgehalte¹⁰ (in %) verschiedener Vulkanisate in Abhängigkeit der Vernetzungszeit (5 phr DCP; n= 3)

Mischung	RPG t_{50} / %	RPG t_{90} / %	RPG t_{90+30} / %
EPDM 1 + 5 phr DCP	46,1 ± 0,9	23,9 ± 1,0	0,0 ± 0,0
EPDM 2 + 5 phr DCP	49,2 ± 1,3	4,0 ± 0,6	0,2 ± 0,0
EPDM 3 + 5 phr DCP	52,4 ± 0,5	21,6 ± 0,9	0,0 ± 0,0
EPM + 5 phr DCP	21,9 ± 1,0	13,8 ± 1,0	0,0 ± 0,0
HNBR + 5 phr DCP	23,4 ± 0,3	6,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0
EVA + 5 phr DCP	6,9 ± 2,1	2,9 ± 1,1	0,0 ± 0,0

Tabelle 4-9: Mittels DSC bestimmte Restperoxidgehalte¹⁰ (in %) verschiedener Vulkanisate in Abhängigkeit der DCP-Konzentration (t_{90} ; n= 3)

Mischung	RPG		
	$C_{(2,5 \text{ phr DCP})}$ / %	$C_{(5 \text{ phr DCP})}$ / %	$C_{(10 \text{ phr DCP})}$ / %
EPDM 1 + x phr DCP	2,1 ± 0,2	23,9 ± 1,0	25,0 ± 1,2
EPDM 2 + x phr DCP	4,3 ± 1,1	4,0 ± 0,6	18,1 ± 0,3
EPDM 3 + x phr DCP	10,1 ± 1,5	21,6 ± 0,9	26,6 ± 1,0
EPM + x phr DCP	0,0 ± 0,0	13,8 ± 1,0	18,1 ± 1,4
HNBR + x phr DCP	1,8 ± 1,1	6,4 ± 0,1	5,1 ± 0,9
EVA + x phr DCP	1,5 ± 0,3	2,9 ± 1,1	4,1 ± 1,0

Aus den Ergebnissen der vorherigen Tabellen zeigt sich einerseits, dass mit steigender Vernetzungszeit der Restperoxidgehalt abnimmt und andererseits, dass mit steigender Peroxid-Konzentration der Restgehalt erwartungsgemäß zunimmt. EPDM 3 zeigt eine Tendenz zu besonders hohen Restperoxidgehalten, was auf den Einfluss der Struktur der Dien-Komponente zurückzuführen ist. HNBR und EVA weisen nur geringe Restperoxidgehalte auf, alle EPDM-Typen dagegen vergleichsweise hohe.

Ebenso erfolgte die Bestimmung des Restperoxidgehaltes der bifunktionellen Peroxide DIPP und DHBP. Tabelle 4-10 zeigt am Beispiel von 5 phr Peroxid und einer Vulkanisationszeit von t_{90} die Ergebnisse.

Tabelle 4-10: Mittels DSC bestimmte Restperoxidgehalte¹⁰ von DIPP- / DHBP-Vulkanisaten in verschiedenen EP(D)M-Typen (5 phr; t_{90} ; n= 3)

EP(DM)-Typ	RPG $C_{(5 \text{ phr DIPP})}$ / %	RPG $C_{(5 \text{ phr DHBP})}$ / %
EPDM 1 + 5 phr Peroxid	19,5 ± 1,4	21,3 ± 1,2
EPDM 2 + 5 phr Peroxid	3,9 ± 0,6	1,0 ± 0,1
EPDM 3 + 5 phr Peroxid	27,8 ± 1,2	29,3 ± 0,4
EPM + 5 phr Peroxid	33,8 ± 0,9	41,1 ± 1,5

¹⁰ Bezogen auf die Reaktionsenthalpie der Ausgangskonzentration der unvernetzten Mischung, die 100 % Peroxidgehalt entspricht.

EPM weist hier die höchsten Restgehalte auf, wohingegen der kristalline ENB-EPDM (EPDM 2) die geringsten Werte zeigt.

Die Methode der DSC weist eine nicht ausreichende Empfindlichkeit unterhalb einer Konzentration von 2,5 phr und oberhalb eines Vernetzungsgrades von t_{90} bei den untersuchten Systemen auf. Trotz der bei den untersuchten Systemen nicht ausreichenden Empfindlichkeit bei einer Konzentration unterhalb von 2,5 phr Peroxid wurden die Mischungen der unterschiedlichen EPDM-Typen mit 0,5 und 1 phr DCP und einem Vernetzungsgrad von t_{90} untersucht. Wie zu erwarten war, konnte dementsprechend weder bei den Mischungen von EPDM 1, EPDM 2 noch bei EPM ein Restperoxidgehalt detektiert werden. Jedoch konnte bei EPDM 3 (VNB) und einer Konzentration von 0,5 phr ein Restperoxidgehalt von $19,4 \pm 0,4 \%$ und bei 1 phr DCP ein Restperoxidgehalt von $21,4 \pm 0,9 \%$ bestimmt werden. Der Restperoxidgehalt in Mischungen mit EPDM 3 bzw. mit VNB als Dien-Komponente ist daher deutlich höher als bei den ENB-Typen oder beim EPM.

Weiterhin wurden Kautschukmischungen mit den Coaktivatoren TAIC und XP hergestellt und mittels der DSC das unvulkanisierte sowie das vulkanisierte Material untersucht. Dabei ergab sich jedoch ein Problem durch die Reaktion der Eigenpolymerisation der beiden Coaktivatoren. Diese ist in Abbildung 4-35 dargestellt.

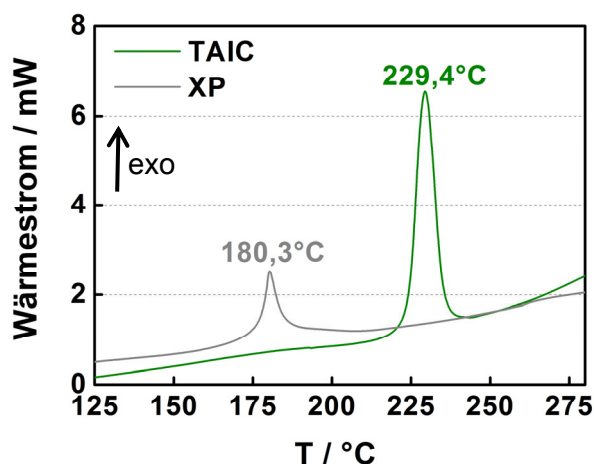


Abbildung 4-35: DSC-Kurven zur Eigenpolymerisation von TAIC und XP (Reinsubstanzen)

Aufgrund dieser Reaktion kommt es bei der Untersuchung der vulkanisierten Materialien zu einer Überlagerung (Abbildung 4-36) der Reaktionsenthalpien von Peroxid und Coaktivator, da die Reaktion der Eigenpolymerisation des TAIC durch den Zerfall der ersten Peroxidmoleküle gestartet wird.

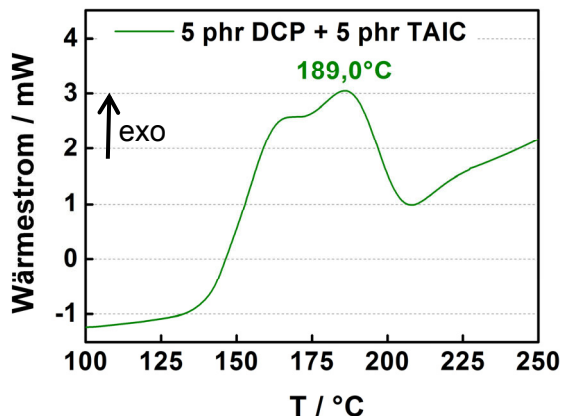


Abbildung 4-36: Überlagerung der Reaktionsenthalpien von TAIC und DCP (5 phr DCP und 5 phr TAIC in EPDM 1, unvernetzt)

Basierend auf dieser Reaktion kann keine optimale Auswertung des jeweiligen Signals durchgeführt werden und es ergeben sich deutliche Fehler in der Quantifizierung des Restperoxidgehaltes. Dies wird in Abbildung 4-37 für TAIC und Abbildung 4-38 für XP gezeigt. Bei zunehmender Peroxid-Konzentration ist die Abnahme der Messwerte des Restperoxidgehaltes nicht plausibel.

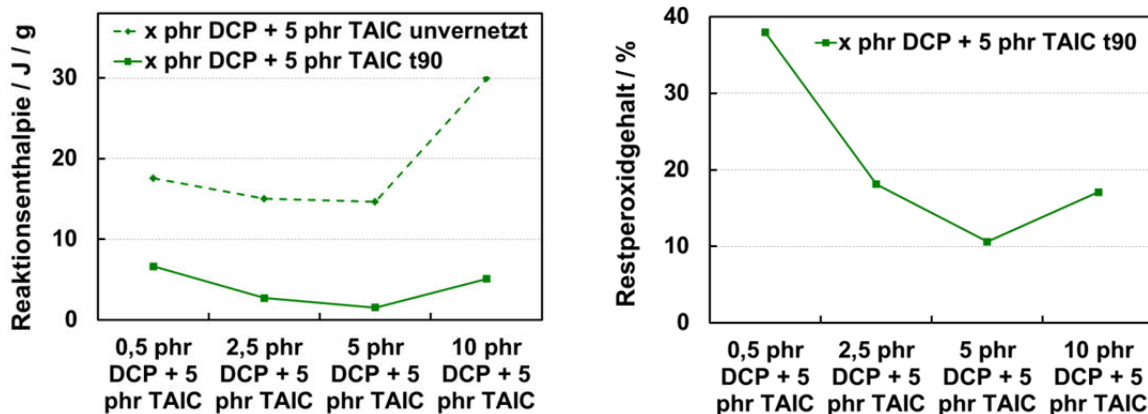


Abbildung 4-37: DSC – Reaktionsenthalpien und Restperoxidgehalte in Mischungen und Vulkanisaten mit TAIC unter Variation der Peroxid-Konzentration (EPDM 1)

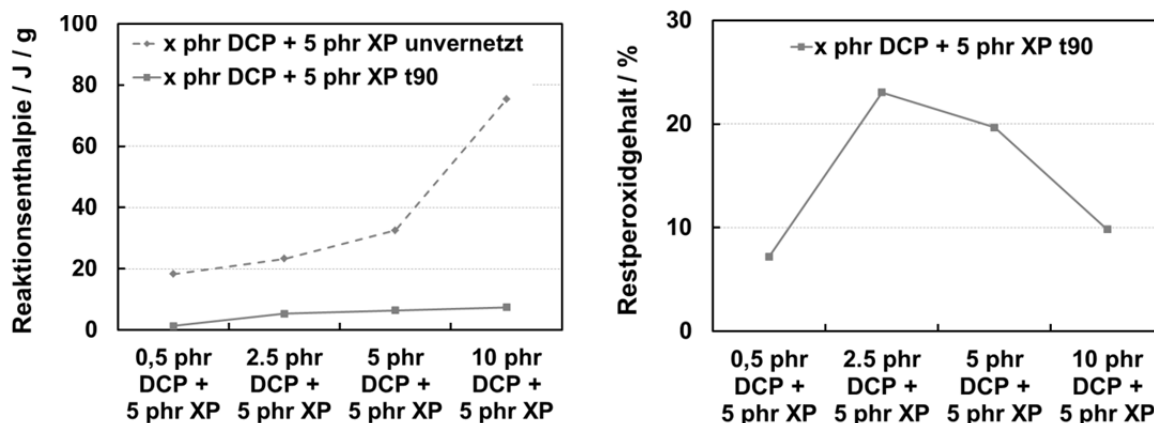


Abbildung 4-38: DSC – Reaktionsenthalpien und Restperoxidgehalte in Mischungen und Vulkanisaten mit XP unter Variation der Peroxid-Konzentration (EPDM 1)

Aufgrund dieser Erkenntnisse können Mischungen, die die Coaktivatoren TAIC und XP enthalten, nicht mittels der DSC auf Restperoxidgehalte untersucht werden. Da in Praxis-mischungen im Allgemeinen immer Coaktivatoren sowie weitere Bestandteile vorliegen, die die Reaktion und somit die Reaktionsenthalpie beeinflussen können, wurde der Schwerpunkt bei der Bestimmung des Restperoxidgehaltes daher auf die Methode der HPLC-UV gelegt.

4.3.3 Hochdruck-Flüssigchromatographie mit UV-Detektion (HPLC-UV)

Die HPLC ist prinzipiell gut geeignet, da die Analyten (hier temperaturempfindliche Peroxide) keiner thermischen Belastung ausgesetzt werden, wie es z. B. bei der Gaschromatographie der Fall ist. Die UV-Detektion (Wellenlänge $\lambda = 220$ nm) wurde verwendet, da die Strukturen der untersuchten Peroxide DCP und DIPP einen aromatischen Ring aufweisen und dieser ein gutes "Response"-Verhalten aufgrund der UV-Aktivität in der HPLC zeigt. Die zu untersuchenden Proben wurden vor der Analyse für vier Tage bei Raumtemperatur in Methanol kalt extrahiert. Abbildung 4-39 zeigt mittels HPLC-Untersuchung, dass eine Dauer von 3 bis 4 Tagen ausreichend ist, um eine vollständige Extraktion zu erzielen, da nach drei Tagen keine signifikanten Änderungen mehr detektiert werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die Proben daher für vier Tage extrahiert.

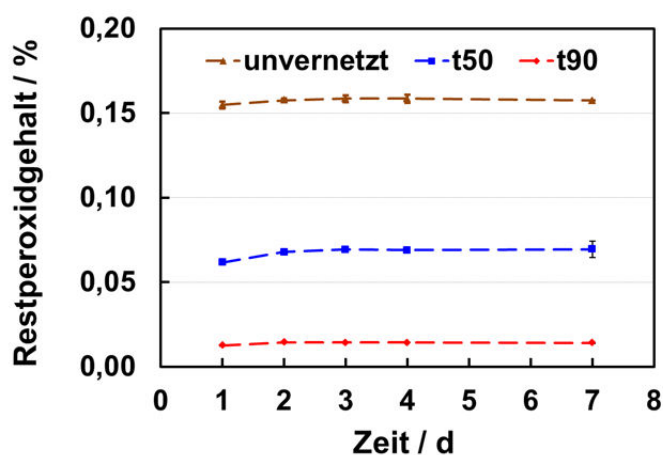


Abbildung 4-39: Bestimmung der Extraktionseffizienz mittels HPLC-UV an drei Umsatzzeiten des Systems EPDM 1 mit 5 phr DCP (unvernitzt, t_{50} , t_{90})

Abbildung 4-40 zeigt HPLC-UV Chromatogramme der untersuchten Proben. Zur Quantifizierung des Restperoxidgehaltes wurde bei jeder Probe Di-tert-Butylbenzol als interner Standard (IS) hinzugefügt, um anschließend durch Division der Peak-Flächen den Restgehalt zu ermitteln.

Unter den gewählten HPLC-Bedingungen (siehe Kapitel 7.5.3) zeigen die untersuchten Peroxide eindeutige Signale. Das monofunktionelle DCP wurde nach 17,3 min, das bifunktionelle DIPP nach 20,3 min identifiziert. Das Signal des internen Standards liegt bei 19,3 min.

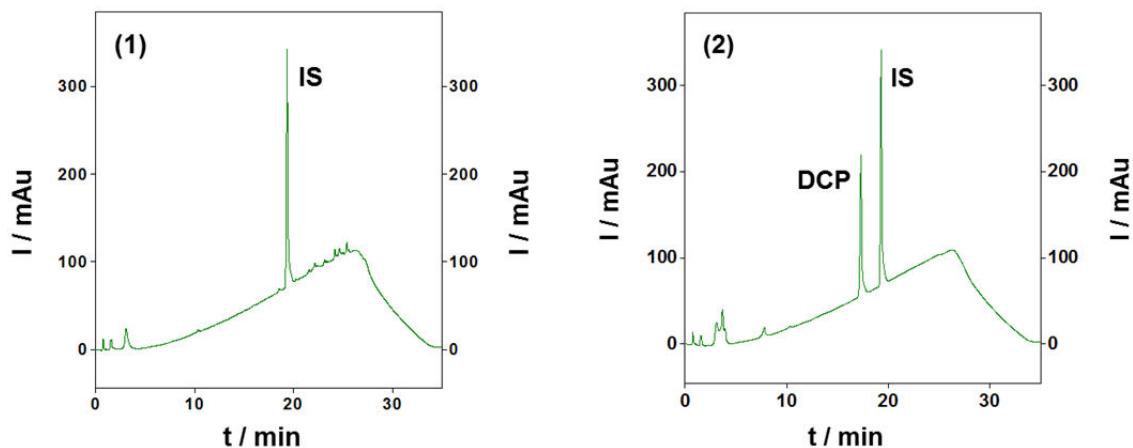


Abbildung 4-40: HPLC-UV-Chromatogramme: (1) EPDM 1, (2) EPDM 1 + 5 phr DCP t_{50}

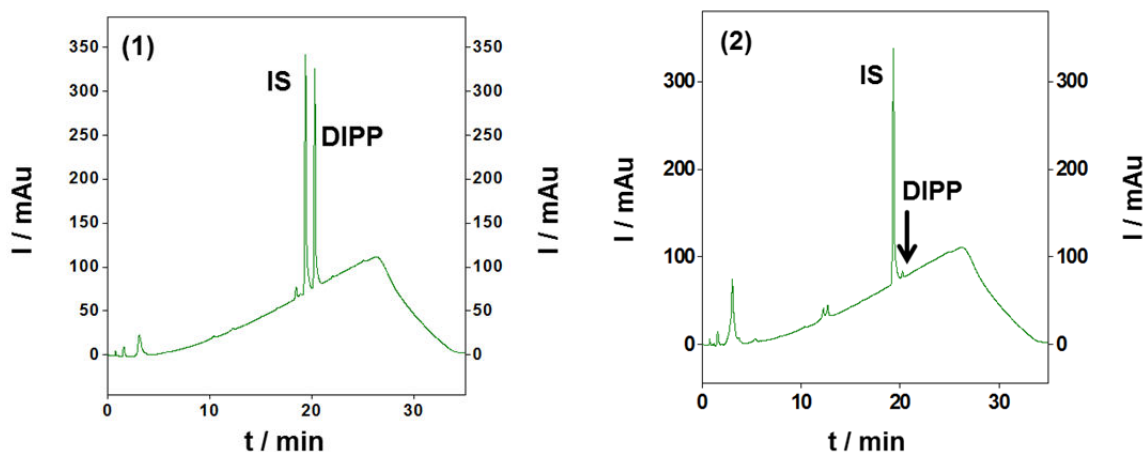


Abbildung 4-41: HPLC-UV-Chromatogramme: (1) EPDM 1 + 5 phr DIPP unvernetzt, (2) EPDM 1 + 5 phr DIPP t_{90}

Die Erstellung der Kalibriergeraden zeigt im Konzentrationsbereich von 20 - 100 ppm bei beiden Peroxiden einen linearen Verlauf.

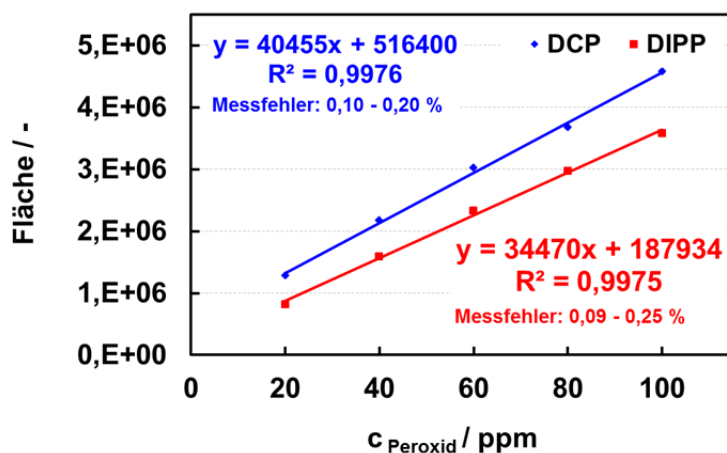


Abbildung 4-42: Kalibriergeraden aus der HPLC-UV der Peroxide DCP und DIPP im Bereich von 20 - 100 ppm (n= 5)

Nach DIN 32645 wurden für die Peroxide HPLC-Kennwerte ermittelt (vergl. Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11: HPLC-Kennwerte von DCP und DIPP¹¹; Bestimmung nach DIN 32645

	DCP	DIPP
Nachweisgrenze (Limit of Detection)	8 ppm	9 ppm
Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification)	25 ppm	28 ppm
Reststandardabweichung $S_{y_{k1}}$	64711 FE ¹²	60729 FE ¹²
Verfahrensstandardabweichung S_{x0}	2 ppm	2 ppm
Kritischer Wert y_{xk}	809575 FE ¹²	459884 FE ¹²

Die Messung an unvernetztem Material kann ohne absolute Kalibrierung als Bezugsgröße (entspricht 100% des eingesetzten Peroxids) zur relativen Quantifizierung des Restperoxidgehaltes bei den unterschiedlichen Vulkanisationszeiten genutzt werden. Die relative Standardabweichung der Methode liegt unter 1 % ($S_{rel.} < 1\%$ mit $n=4$).

Tabelle 4-12 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des Restperoxidgehaltes verschiedener Polymere in Abhängigkeit der DCP-Konzentration. Bei diesen Messungen erfolgte stichprobenartig die Untersuchung von Vulkanisaten mit geringen DCP-Konzentrationen.

Tabelle 4-12: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ (in %) verschiedener Vulkanisate in Abhängigkeit der Konzentration (x phr DCP, t_{90}) ($n=4$)

Mischung	RPG	RPG	RPG	RPG	RPG
	$C_{(0,5 \text{ phr DCP})} / \%$	$C_{(1 \text{ phr DCP})} / \%$	$C_{(2,5 \text{ phr DCP})} / \%$	$C_{(5 \text{ phr DCP})} / \%$	$C_{(10 \text{ phr DCP})} / \%$
EPDM 1 + x phr DCP	7,9 ± 0,0002	8,4 ± 0,0001	8,7 ± 0,0006	10,0 ± 0,0032	10,9 ± 0,0007
EPDM 2 + x phr DCP	9,8 ± 0,0002	10,0 ± 0,0001	11,1 ± 0,0042	11,3 ± 0,0035	10,7 ± 0,0038
EPDM 3 + x phr DCP	17,5 ± 0,0001	17,7 ± 0,0001	18,9 ± 0,0033	22,1 ± 0,0040	20,8 ± 0,0022
EPDM 4 + x phr DCP	-	-	6,7 ± 0,0057	6,9 ± 0,0002	13,8 ± 0,0012
EPM + x phr DCP	6,4 ± 0,0002	8,9 ± 0,0001	11,4 ± 0,0001	13,3 ± 0,0002	17,6 ± 0,0040
HNBR + x phr DCP	-	-	4,3 ± 0,0023	8,0 ± 0,0042	8,2 ± 0,0005
EVA + x phr DCP	-	-	4,1 ± 0,0015	9,4 ± 0,0004	7,8 ± 0,0014

¹¹ Bei der Einwaage einer Mischung mit 5 phr Peroxid entspricht 1 ppm 0,005 phr Peroxid, da die Extrakte mit einer Konzentration von 1000 ppm hergestellt wurden.

¹² FE: Flächen-Einheiten

¹³ Bezogen auf die Ausgangskonzentration (Fläche unter dem UV-Signal) der unvernetzten Mischung, welche 100 % Restperoxidgehalt entspricht.

Die Bestimmung des Restperoxidgehaltes mittels HPLC-UV zeigt bei konstanter Vulkanisationszeit (t_{90}) mit steigender Peroxid-Konzentration einen Anstieg des Restperoxidgehaltes. Weiterhin ist festzustellen, dass bei ENB-EPDM-Mischungen, in denen zusätzlich zu Kombinationsreaktionen auch Additionsreaktionen stattfinden, der Peroxid-Verbrauch vor allem bei hohen Peroxid-Konzentrationen geringer ist als in EPM-Systemen ohne Dien-Komponente (Tabelle 4-12). Der Vergleich der ENB-EPDM-Typen (EPDM 1 und EPDM 2) untereinander zeigt, dass beide einen Restperoxidgehalt in einem Bereich von 8 - 11 % aufweisen. Mit Ausnahme der Konzentration von 10 phr DCP, wo die Restperoxidgehalte annähernd identisch sind, liegen die Restperoxidgehalte des amorphen EPDM (EPDM 1) unterhalb des kristallinen EPDM (EPDM 2). Der VNB-Typ (EPDM 3) weist deutlich höhere Restperoxidgehalte von 17,5 - 22 % auf. Diese hohen Restperoxidgehalte des VNB-Typs wurden auch in Kapitel 4.3.2 mittels der DSC nachgewiesen. Der Restperoxidgehalt der Mischungen mit DCPD-EPDM wurde im Bereich von 6,7 - 14 % detektiert. Somit ergibt sich in Abhängigkeit der Art der Dien-Komponente und bei gleicher Ausgangskonzentration an Peroxid folgende Reihung der detektierten Restperoxidkonzentrationen: DCPD ~ ENB < VNB. Somit hat die Position der Doppelbindung des Diens und dadurch die Reaktivität der Wasserstoff-Abstraktion einen deutlichen Einfluss auf den Restperoxidgehalt. Bei EPDM 1 (ENB) und EPDM 4 (DCPD) liegen Dien-Komponenten mit internen Doppelbindungen vor. Diese Position (Abbildung 3-2) führt zu einer geringeren Reaktivität als bei der terminalen Doppelbindung des VNB. EPM weist eine Restperoxidkonzentration von 6,5 - 18 % auf und liegt somit zwischen den verschiedenen EPDM-Typen.

Für die anderen Systeme mit den Polymeren EVA und HNBR konnten jeweils Restperoxidgehalte im Bereich von 4 - 9,5 % für EVA bzw. 4 - 8 % für HNBR detektiert werden. Dies zeigt die Eignung der Methode für andere Polymer-Typen. Die Acrylnitril- und die Acetatgruppe werden nicht in die Vernetzungsreaktion einbezogen. Die geringen Restgehalte an Peroxid resultieren aus einer effektiven Vernetzungsreaktion, die bei HNBR vorliegt ($k_1 > k_2$). Bei EVA überwiegt jedoch der Mechanismus der Kettenspaltung. Dadurch wird einerseits das Peroxid während der Vernetzungsreaktion verbraucht, andererseits werden durch die höhere Geschwindigkeitskonstante der Kettenspaltungsreaktion gegenüber der Vernetzungsreaktion ($k_1 < k_2$) mehr ineffektive Nebenprodukte gebildet, die die Vernetzungsdichte verringern (Abbildung 4-19) und zur Klebrigkeit des Materials führen.

Tabelle 4-13 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des Restperoxidgehaltes der vier EPDM-Typen sowie von HNBR und EVA in Abhängigkeit der DIPP-Konzentration. Der Vergleich zwischen EPDM 1 und EPDM 2 zeigt dabei, dass sich die Restgehalte an Peroxid zwischen diesen beiden ENB-Typen nur minimal unterscheiden. Auch hier liegt der Restperoxidgehalt im amorphen ENB (EPDM 1) mit ungefähr 2 % leicht unterhalb des Bereichs des kristallinen ENB (EPDM 2) mit 4 - 5 %. Ebenso weist der VNB-EPDM (EPDM 3) mit DIPP die höchste Restperoxid-Konzentration mit 8 - 12 % auf. EPM liegt auch bei dieser Untersuchung zwischen den ENB- und VNB-Typen (4 - 7 %). DCPD zeigt in der Mischung mit DIPP Unterschiede zum ENB, da die detektierten Restperoxidgehalte mit 0,6 - 2,1 % leicht geringer sind. Somit ergibt sich für die Restperoxidkonzentration von DIPP in Abhängigkeit der Art der Dien-Komponente folgende Reihung: DCPD < ENB < VNB. Die

Reaktionsmechanismen sind vom Polymer ausgehend die gleichen, daher korrelieren die Werte des DIPP bei den ENB-Typen gut mit den Ergebnissen der Messungen des Restperoxidgehaltes mit DCP.

Tabelle 4-13: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ (in %) verschiedener Vulkanisate in Abhängigkeit der DIPP-Konzentration (x phr DIPP, t_{90} , n= 4)

Mischung	RPG		
	$C_{(2,5 \text{ phr DIPP})} / \%$	$C_{(5 \text{ phr DIPP})} / \%$	$C_{(10 \text{ phr DIPP})} / \%$
EPDM 1 + x phr DIPP	1,6 ± 0,0001	2,1 ± 0,0031	2,9 ± 0,0001
EPDM 2 + x phr DIPP	4,6 ± 0,0001	4,4 ± 0,0003	4,1 ± 0,0001
EPDM 3 + x phr DIPP	8,4 ± 0,0036	11,3 ± 0,0007	10,5 ± 0,0026
EPDM 4 + x phr DIPP	0,6 ± 0,0023	1,4 ± 0,0010	2,1 ± 0,0003
EPM + x phr DIPP	4,3 ± 0,0003	4,2 ± 0,0001	7,3 ± 0,0001
HNBR + x phr DIPP	2,2 ± 0,0002	2,1 ± 0,0003	2,5 ± 0,0012
EVA + x phr DIPP	1,1 ± 0,0014	0,9 ± 0,0009	1,2 ± 0,0002

Auffällig ist, dass die Vulkanisate mit DIPP in allen vier EPDM-Typen deutlich geringere Restperoxidgehalte zeigen als in den Vulkanisaten mit DCP. Die Systeme mit dem Polymer HNBR weisen Restperoxidgehalte zwischen 2,1 - 2,5 % auf und mit EVA zwischen 0,9 - 1,2 %. Auch diese liegen deutlich unterhalb der Restperoxidgehalte der DCP-Systeme. Anschließend wurde die Abhängigkeit des Restperoxidgehaltes von kurzen bis zu sehr langen Vulkanisationszeiten untersucht. Erwartungsgemäß nehmen die Restgehalte an Peroxid mit steigender Vulkanisationszeit ab. Exemplarisch wurde für das System des EPDM 1 und 5 phr DCP die Empfindlichkeit der Messmethode getestet, indem sehr lange Vulkanisationszeiten bis zu $t_{90} + 120$ Minuten geprüft wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-43 dargestellt.

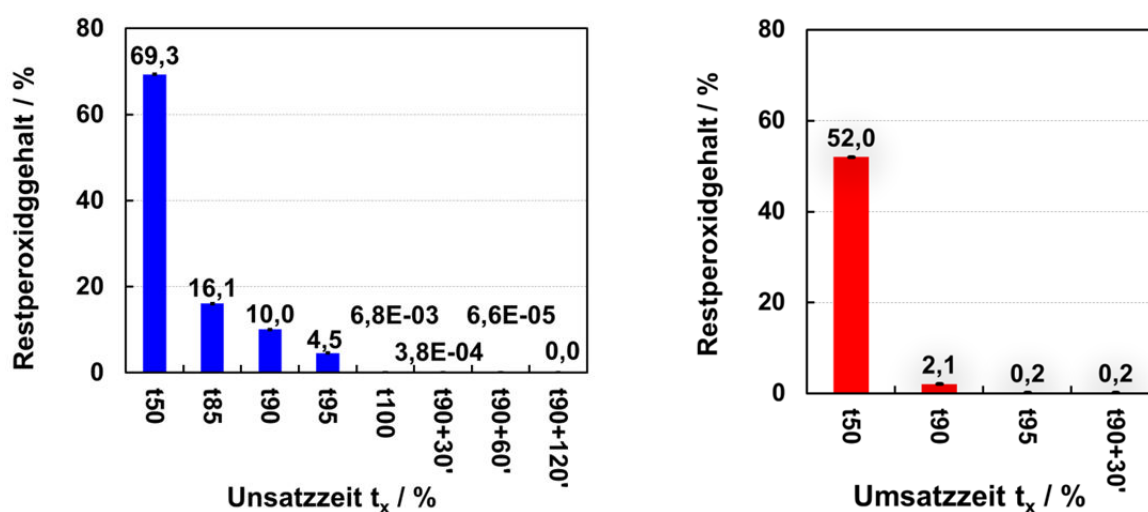


Abbildung 4-43: HPLC-UV - Restperoxidgehalte¹³ der EPDM 1-Vulkanisate unter Variation der Vulkanisationszeit – links: 5 phr DCP, rechts: 5 phr DIPP

In dieser Abbildung ist erkennbar, dass bei DCP ein deutlicher Sprung zwischen t_{90} und t_{95} und bei DIPP zwischen t_{50} und t_{90} auftritt. Weiterhin zeigt sich die Empfindlichkeit der HPLC-Methode darin, dass auch sehr geringe Restperoxidgehalte wie z. B. bei einer Vulkanisationszeit von t_{90+60} noch detektiert werden können (siehe Nachweisgrenze in Tabelle 4-11), wie in Abbildung 4-43 dargestellt ist. Die Messfehler der HPLC-UV sind sehr gering und liegen bei diesen Ergebnissen im Bereich von $\text{RPG} \pm 0,0001$ bis $0,0032\%$.

Im weiteren Verlauf wurde die Eignung der Methode bei Mischungen mit Coaktivatoren untersucht. Anhand der Chromatogramme (Abbildung 4-44) zeigt sich, dass basierend auf den unterschiedlichen Molmassen und Polaritäten der Coaktivatoren sowie der Peroxide eine gute Trennung der Stoffe resultiert. Die Retentionszeit des TAIC liegt bei 5,2 min (Zuordnung durch Reinsubstanz). Das XP-Produkt weist keine aromatischen Eigenschaften auf und kann daher nicht mit dem UV-Detektor bestimmt werden.

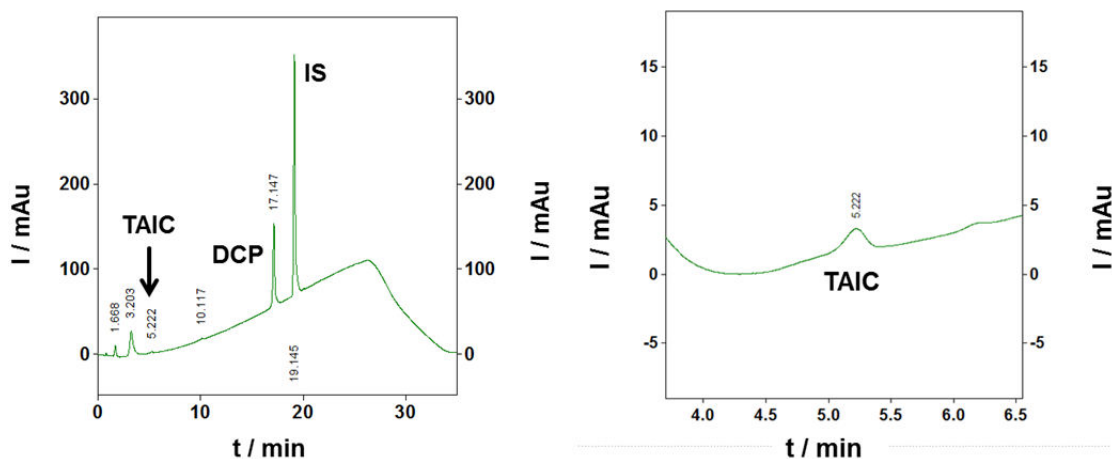


Abbildung 4-44: HPLC-UV-Chromatogramme: *links*: EPDM 1 + 2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC unvernetzt, *rechts*: vergrößerter Ausschnitt des TAIC-Signals

In Tabelle 4-14 sind die Ergebnisse der Bestimmung des Restperoxidgehaltes in Abhängigkeit des EP(D)M-Typs unter Variation des Vernetzungssystems aus DCP und Coaktivator dargestellt. Der Vergleich der Coaktivatoren zeigt dabei, dass der Einsatz von XP zu einem geringeren Restperoxidgehalt führt als die Anwendung von TAIC. Dies lässt auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen der beiden Coaktivator-Typen schließen. TAIC ist ein verzweigtes Molekül, das in das Netzwerk eingebaut wird, wohingegen XP eine lineare Verbindung darstellt, deren genauer Reaktionsmechanismus nicht weiter bekannt ist. Im Allgemeinen liegen die detektierten Restperoxidgehalte der Systeme mit Coaktivator in einem jeweils ähnlichen Bereich wie von Vulkanisaten, die nur Peroxid enthalten. Die Systeme mit 5 phr DCP zeigen leicht erhöhte Werte. EPM zeigt eine signifikante Zunahme des Restperoxidgehaltes bei der Kombination aus DCP und TAIC. Dies lässt sich damit begründen, dass bei der Vernetzung von EPM mit DCP und TAIC die Vulkanisationszeit ca. 2,5 Minuten kürzer ist als in dem System ohne TAIC. Außerdem ist, wie zuvor gezeigt, die Reaktivität von EPM im Vergleich zu EPDM gegenüber dem Peroxid reduziert.

Tabelle 4-14: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ (in %) der Vulkanisate in Abhängigkeit des EP(D)M-Typs und unter Variation des Vernetzungssystems

Mischung	RPG		RPG	
	$C_{(2,5 \text{ phr DCP})}$ / %	$C_{(5 \text{ phr DCP})}$ / %	$C_{(2,5 \text{ phr DCP} + 2,5 \text{ phr TAIC})}$ / %	$C_{(2,5 \text{ phr DCP} + 2,5 \text{ XP})}$ / %
EPDM 1 + DCP (+ Coaktivator)	8,7 ± 0,0006	10,0 ± 0,0032	8,6 ± 0,0001	9,6 ± 0,0004
EPDM 2 + DCP (+ Coaktivator)	11,1 ± 0,0042	11,3 ± 0,0035	15,4 ± 0,0005	14,4 ± 0,0006
EPDM 3 + DCP (+ Coaktivator)	18,9 ± 0,0033	22,2 ± 0,0040	17,7 ± 0,0005	13,6 ± 0,0002
EPM + DCP (+ Coaktivator)	11,4 ± 0,0001	13,3 ± 0,0002	24,0 ± 0,0005	15,7 ± 0,0004

Im Folgenden wurden die Mischungen mit TAIC und XP auf unterschiedliche Vulkanisationszeiten vernetzt. Auch hier zeigt sich die deutliche Abnahme des Restperoxidgehaltes mit zunehmender Vernetzungszeit. Ebenso ist aus Abbildung 4-45 der deutliche Sprung in den Restperoxidgehalten zwischen t_{95} und t_{100} (TAIC) bzw. zwischen t_{100} und $t_{90+30'}$ (XP) zu erkennen. Die Messfehler der Ergebnisse sind sehr gering und liegen in der folgenden Abbildung zwischen ± 0,0001 bis 0,0071 % Restperoxidgehalt.

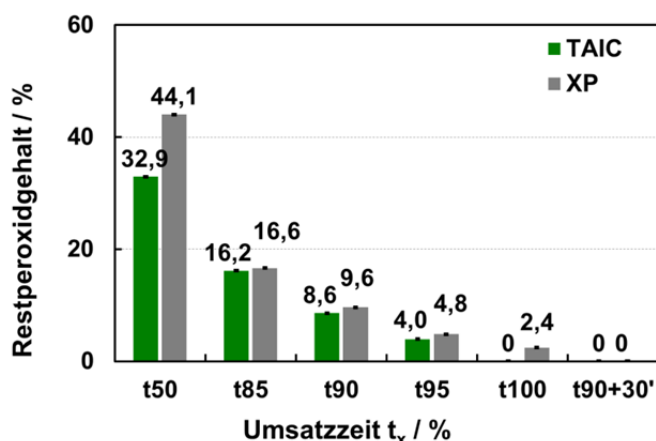


Abbildung 4-45: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ der EPDM 1-Vulkanisate unter Variation der Vulkanisationszeit (2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC / XP)

Die Erhöhung der Coaktivator-Konzentration und gleichzeitige Reduzierung der Peroxid-Konzentration führt zu einer Verringerung des Restperoxidgehaltes. Sofern die Vernetzungsdichten durch den Einsatz von Coaktivatoren konstant gehalten werden, ist dieses Ergebnis zielführend für eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit (vergl. Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16). Für die Messfehler in der folgenden Abbildung gilt: RPG ± 0,0002 bis 0,0032 %.

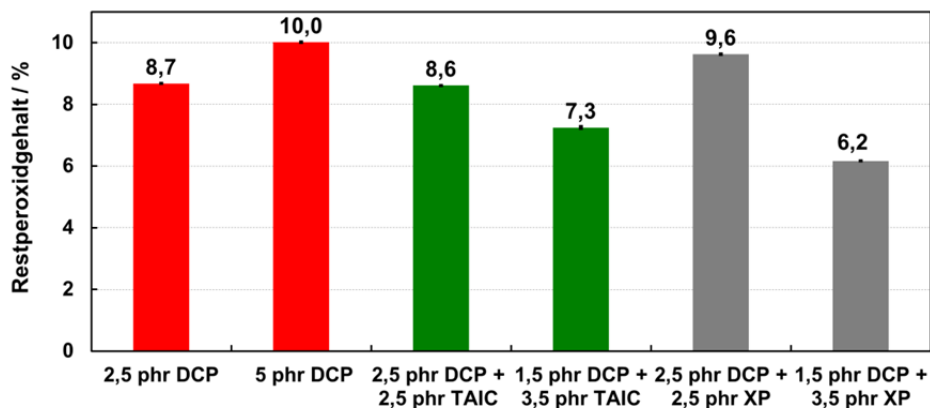


Abbildung 4-46: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ der Vulkanisate unter Variation der Peroxid- und Coaktivator-Konzentration

Weiterhin wurde eine Quantifizierung des TAIC-Gehaltes anhand der erhaltenen HPLC-Signale (vergl. Abbildung 4-44) durchgeführt. In Tabelle 4-15 zeigt sich, dass die TAIC-Konzentration im unvernetzten System unabhängig von der DCP-Konzentration innerhalb des Fehlerbereichs erwartungsgemäß konstant ist. Die Messungen zeigen die Anwendbarkeit der HPLC-Methode auch bei der Beteiligung von TAIC.

Tabelle 4-15: Bestimmung des TAIC-Gehaltes¹³ (in %) in unvernetzten EPDM 1-Mischungen

Peroxid-Konzentration	TAIC - Gehalt / %	
	2,5 phr TAIC	5 phr TAIC
0,5 phr DCP	0,069 ± 0,006	0,25 ± 0,005
2,5 phr DCP	0,074 ± 0,003	0,26 ± 0,002
5 phr DCP	0,068 ± 0,005	0,22 ± 0,002
10 phr DCP	0,076 ± 0,003	0,27 ± 0,003

Allerdings weist das HPLC-Chromatogramm einer t_{90} -vernetzten Proben keine Restgehalte an TAIC mehr auf (Abbildung 4-47). Das TAIC wird daher basierend auf seinem Reaktionsmechanismus vollständig in das Netzwerk eingebaut.

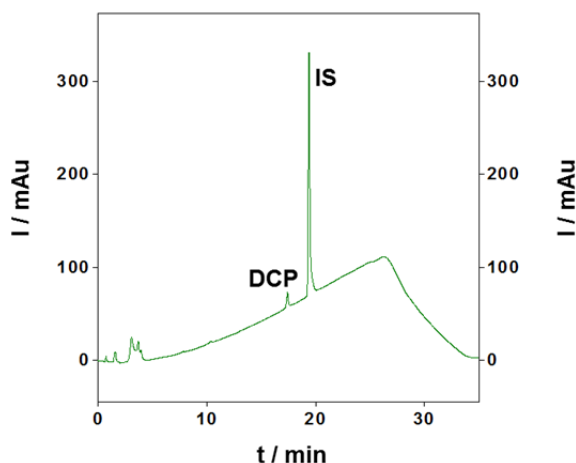


Abbildung 4-47: HPLC-UV-Chromatogramm: EPDM 1 + 2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC (t_{90})

Neben der Reduzierung des Restperoxidgehaltes ist bei der Verwendung von Coaktivatoren weiterhin die Fragestellung nach einer Verbesserung der Alterungsbeständigkeit und der physikalischen Eigenschaften zu untersuchen (Kapitel 4.2.4 und Kapitel 4.9).

Mittels der HPLC-UV wurden vulkanisierte Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Dauer von 70 Stunden gealtert wurden, hinsichtlich ihres Restperoxidgehaltes untersucht. Hier zeigt sich ganz deutlich, dass mit einer steigenden Alterungstemperatur der Restperoxidgehalt abnimmt. Weiterhin erfolgte die Restperoxidgehaltsbestimmung der gealterten Proben, die auch TMQ als Alterungsschutzmittel beinhalten. Diese Systeme konnten bei 70 Stunden bis zu einer Temperatur von 170°C gealtert werden, wohingegen die Vulkanisate ohne TMQ bei einer Temperatur von 150°C zerflossen sind⁷. Die Ergebnisse beider Messreihen sind in Abbildung 4-48 dargestellt.

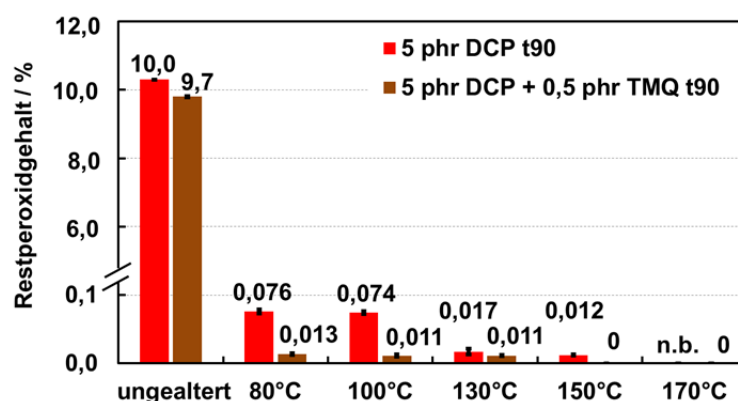


Abbildung 4-48: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ der EPDM 1-Vulkanisate unter Variation der Alterungstemperatur (Alterungszeit: 70 h); Vergleich des Systems mit und ohne TMQ

Die Restperoxidgehalte der gealterten Systeme mit TMQ sind signifikant geringer als bei den Vulkanisaten, die nur Peroxid beinhalten (Messfehler: $\text{RPG} \pm 0,0002$ bis $0,0040$ %). Diese Untersuchung wurde auch mit Coaktivator-haltigen Mischungen durchgeführt. Auch hier nehmen die Restperoxidgehalte mit steigender Alterungstemperatur ab (Messfehler: $\text{RPG} \pm 0,0002$ bis $0,0010$ %).

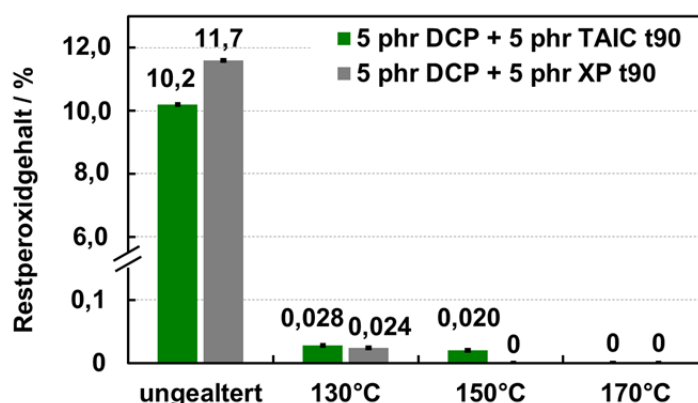


Abbildung 4-49: HPLC-UV – Restperoxidgehalte¹³ der EPDM 1-Vulkanisate unter Variation der Alterungstemperatur (Alterungszeit: 70 h); Vergleich der Systeme von DCP und TAIC mit DCP und XP

4.4 Restperoxidgehalt – Einfluss auf die Alterung

Um den Einfluss des Restperoxidgehaltes auf das Alterungsverhalten zu erklären, wurden zunächst ATR-FT-IR-Spektren (Abbildung 4-50, links) von Proben aufgenommen, die in Abhängigkeit der Vernetzungszeit im Wärmeschrank gealtert wurden. Wie in Kapitel 7.6.2 beschrieben, erfolgt die Charakterisierung der Oxidation über Bandenverhältnisse, da die Höhen der IR-Banden nicht direkt miteinander verglichen werden können. Die Bandenverhältnisse werden aus der Carbonyl- (1714 cm^{-1}) und der CH_2 -Bande des Polymers (2920 cm^{-1}) gebildet. Diese semi-quantitative Auswertung ist in Abbildung 4-50 (rechts) für die Alterungstemperaturen von 100°C und 130°C (Dauer: 70 Stunden) dargestellt.

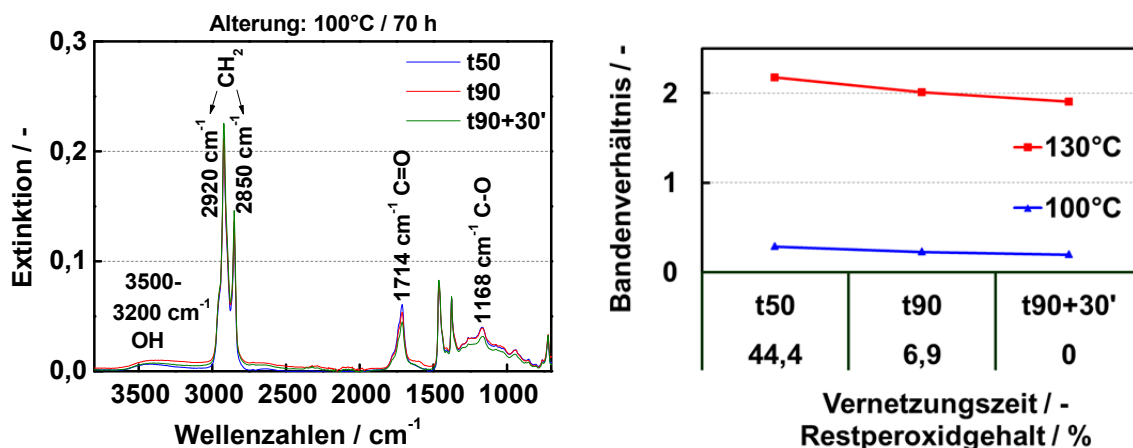


Abbildung 4-50: *links*: ATR-FT-IR Spektren, *rechts*: Bestimmung der Bandenverhältnisse $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_2$ – gealterte EPDM 4 + 5 phr DCP Proben in Abhängigkeit der Vernetzungszeit (Restperoxidgehalt¹³) und der Alterungstemperatur

Mit steigender Vernetzungszeit, d. h. mit sinkendem Restperoxidgehalt wird das Signalverhältnis und somit die Oxidation bei beiden Alterungstemperaturen geringer.

Im weiteren Verlauf wurde die Korrelation zwischen den in Kapitel 4.3.3 bestimmten Restperoxidgehalten mittels der HPLC-UV und den Bandenverhältnissen bei einer Alterungstemperatur von 130°C und einer Alterungsdauer von 70 Stunden untersucht.

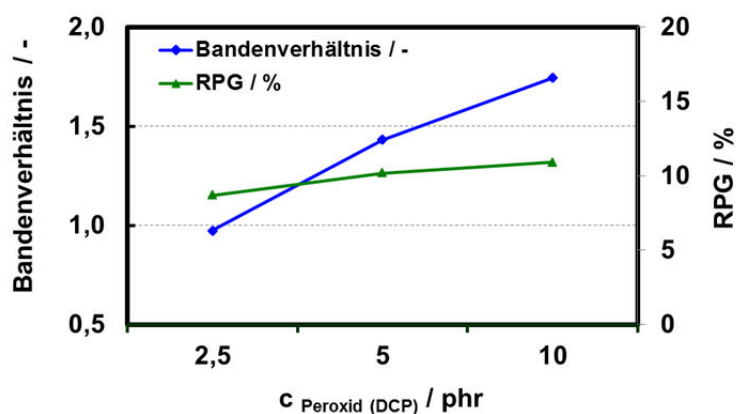


Abbildung 4-51: Auftragung der Bandenverhältnisse $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_2$ (aus IR-Spektrum) (Alterung: 130°C / 70 h) und des Restperoxidgehaltes des Systems von EPDM 1 + x phr DCP (ungealtert)

Die Abbildung 4-51 zeigt exemplarisch für das System von EPDM 1 und DCP die gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Bei einer Konzentration von 2,5 phr DCP konnte der geringste Restperoxidgehalt sowie das kleinste Bandenverhältnis und somit die geringste Oxidation ermittelt werden. Mit steigender Konzentration nehmen die Restperoxidgehalte wie auch die Oxidation zu.

In der nachfolgenden Tabelle ist von DCP für alle EPDM-Typen und HNBR und von DIPP für EPDM 1 der Vergleich zwischen Bandenverhältnissen und den mittels HPLC-UV bestimmten Restperoxidgehalten dargestellt. Dieser bestätigt letztlich die Ergebnisse aus der Abbildung 4-51.

Tabelle 4-16: Ergebnisse der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) (Alterung: 130°C / 70 h) und der Restperoxidgehalte der ungealterten Systeme (t₉₀)

	2,5 phr	5 phr	10 phr
EPDM 1 – DCP:			
Bandenverhältnis C=O/CH₃ (130°C - 70 h) / -	0,97	1,43	1,74
RPG / %	8,7	10,0	10,9
EPDM 2 – DCP:			
Bandenverhältnis C=O/CH₃ (130°C - 70 h) / -	1,19	1,20	1,06
RPG / %	11,1	11,3	10,7
EPDM 3 – DCP:			
Bandenverhältnis C=O/CH₃ (130°C - 70 h) / -	0,76	0,80	0,79
RPG / %	18,9	22,1	20,8
EPDM 4 – DCP:			
Bandenverhältnis C=O/CH₃ (130°C - 70 h) / -	2,05	2,12	2,41
RPG / %	6,7	6,9	13,8
HNBR – DCP:			
Bandenverhältnis C=O/CH₃ (130°C - 70 h) / -	0,22	0,32	0,32
RPG / %	4,3	8,0	8,2
EPDM 1 – DIPP:			
Bandenverhältnis C=O/CH₃ (130°C - 70 h) / -	1,23	1,63	1,88
RPG / %	1,6	2,1	2,9

Auffällig ist hier, dass EPDM 3 (VNB-Typ) trotz des hohen Restperoxidgehaltes nur geringe Bandenverhältnisse aufweist. Das Maß der Oxidation ist deutlich geringer, somit ist die Oxidationsbeständigkeit höher gegenüber den ENB- und DCPD-Typen. HNBR weist hingegen nochmals geringere Bandenverhältnisse als die EPDM-Typen auf. Anhand dieser Ergebnisse wird ein positiver Einfluss der Acrylnitril-Gruppe auf die Alterungsbeständigkeit deutlich [171].

Ergänzend erfolgte der Vergleich zwischen den ermittelten Restperoxidgehalten für die unterschiedlichen Vernetzungszeiten und den entsprechenden Bandenverhältnissen nach einer Alterungsdauer von 70 Stunden und unterschiedlichen Alterungstemperaturen. Die folgende Abbildung zeigt dies exemplarisch für das System aus EPDM 4 und 5 phr DCP bei den Alterungstemperaturen 100°C und 130°C. Es ist erkennbar, dass mit zunehmender Vernetzungszeit sowohl der Restperoxidgehalt als auch die Bandenverhältnisse, vor allem bei einer Alterungstemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Peroxids (120°C), abnehmen. Somit wird die Oxidationsbeständigkeit mit zunehmender Vernetzungszeit bzw. geringerem Restperoxidgehalt besser.

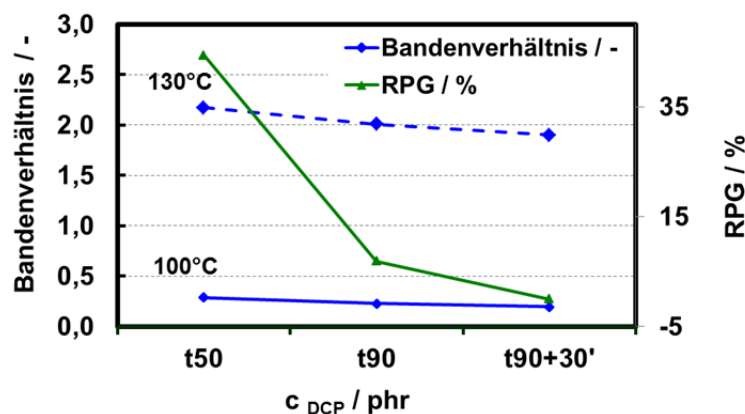


Abbildung 4-52: Auftragung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) (Alterung: 70 h) und des Restperoxidgehaltes des Systems aus EPDM 4 + 5 phr DCP (ungealtert) unter Variation der Vernetzungszeit

Weiterhin wurde der Einfluss des Restperoxidgehaltes auf die Alterungsbeständigkeit beim Einsatz von Coaktivatoren geprüft. Exemplarisch wurden vergleichsweise die Systeme von 10 phr DCP (t_{90}) und 5 phr DCP mit 5 phr TAIC (t_{90}) in EPDM 1 betrachtet. Die Ergebnisse unter Variation der Alterungstemperatur sind in Abbildung 4-53 als IR-Spektren sowie als semi-quantitative Auswertung der beiden Systeme nach Alterung bei 130°C dargestellt.

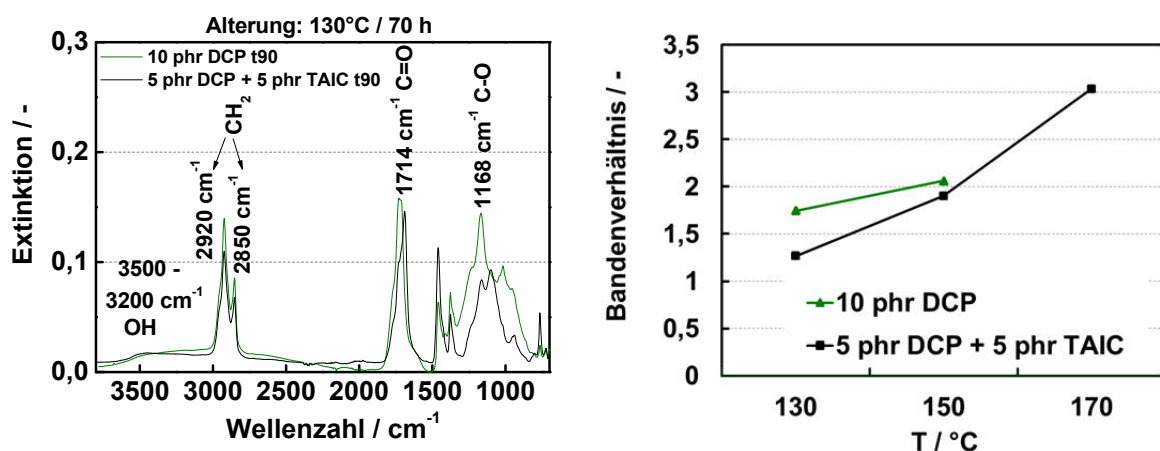


Abbildung 4-53: links: ATR-FT-IR Spektren, rechts: Bestimmung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) von gealterten Proben aus EPDM 1 + 10 phr DCP sowie aus EPDM 1 + 5 phr DCP + 5 phr TAIC in Abhängigkeit der Alterungstemperatur

Die Mischung ohne Coaktivator ist nur bis zu einer Temperatur von 150°C alterungsstabil, danach zerfließt das Material. Weiterhin liegen die gebildeten Signalverhältnisse bei den Temperaturen von 130°C und 150°C oberhalb derer von den Mischungen mit Coaktivator. Hier wird deutlich, dass der in der Praxis übliche Austausch von Peroxid durch Coaktivator einen positiven Einfluss auf das Alterungsverhalten besitzt.

4.5 Chemilumineszenz zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens

Für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens wurde zusätzlich die Methode der Chemilumineszenz (CL) verwendet. Im ersten Schritt sollte eine für die zu untersuchenden Systeme optimale Messtemperatur gefunden werden. Dafür wurden CL-Messungen im Temperaturbereich von 115° - 160°C durchgeführt. Die erhaltenen Chemilumineszenz-Kurven weisen zwei Signale auf, ein erstes scharfes sowie ein zweites breiteres. (vergl. Abbildung 4-54).

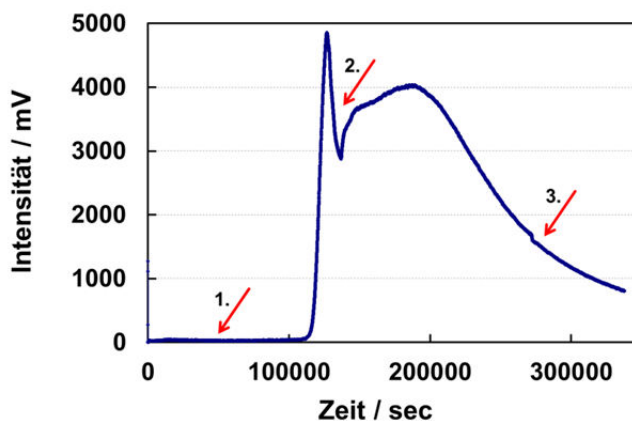


Abbildung 4-54: Verlauf einer EPDM 5 – Chemilumineszenz-Kurve bei T= 130°C

Mit zunehmender Messtemperatur tritt eine Überlappung der Signale auf. Abbildung 4-55 zeigt die OIT-Werte des ersten und zweiten Signals der Mischung von EPDM 5 und 5 phr DCP (t_{90}).

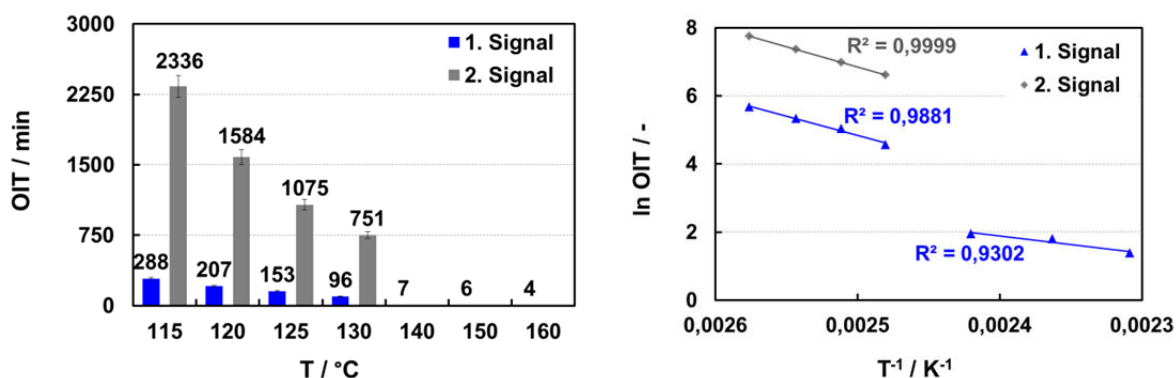


Abbildung 4-55: links: OIT- Werte, rechts: logarithmische Auftragung der OIT-Werte des Vulkanisats aus EPDM 5 + 5 phr DCP (t_{90})

Bei einer Messtemperatur von 130°C liegt zum einen keine Überlappung der Messsignale vor, zum anderen kann die Messdauer relativ kurz gehalten werden. Aus diesem Grund wurden alle Messungen bei einer Temperatur von 130°C durchgeführt.

Da es um die Fragestellung der Oxidationsbeständigkeit geht, musste überprüft werden, ab welchem Zeitpunkt die Oxidation beginnt. Daher wurden ATR-FT-IR-Spektren an den in Abbildung 4-54 dargestellten Punkten 1. bis 3. gemessen. Sie zeigen, dass sowohl bei Rohkautschuk als auch beim extrahierten Kautschuk bereits nach dem ersten Signal eine Oxidation (C=O Bande im IR-Spektrum bei 1714 cm⁻¹) auftritt, die jedoch nach dem zweiten Signal deutlich verstärkt ist, wobei das IR-Signal zu höheren Wellenzahlen (1726 cm⁻¹) verschoben ist. Dies bedeutet, dass mehr Ketone und Aldehyde im Vergleich zu mehr polaren Oxidationsprodukten wie Carbonsäuren gebildet werden. Die C=O-Gruppe aus der Carboxyl-Funktion absorbiert in Folge der höheren Polarität bei niedrigen Wellenzahlen (ca. 1700-1650 cm⁻¹).

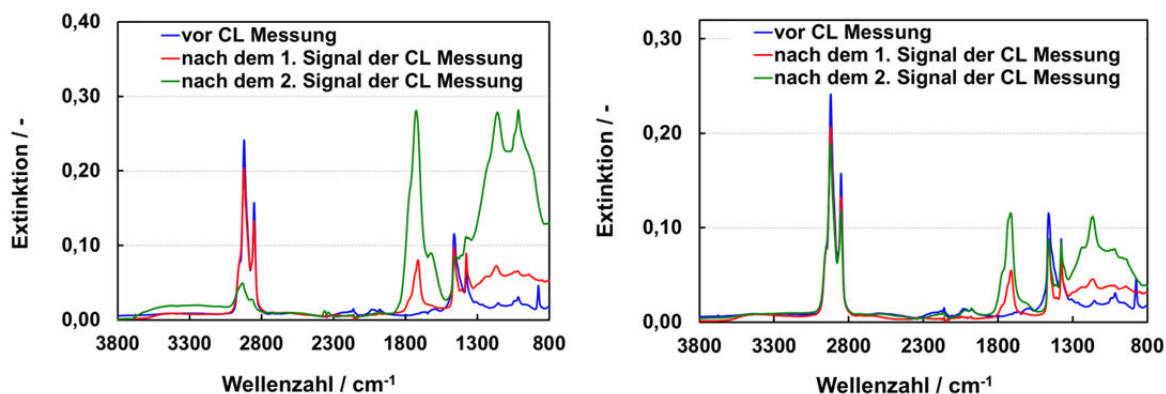


Abbildung 4-56: ATR-FT-IR Spektren der drei Messpunkte – *links*: EPDM 5, *rechts*: EPDM 5 extrahiert

Der gleiche Effekt lässt sich bei der Untersuchung eines Vulkanisats aus EPDM 5 mit 5 phr DCP (t_{90}) feststellen.

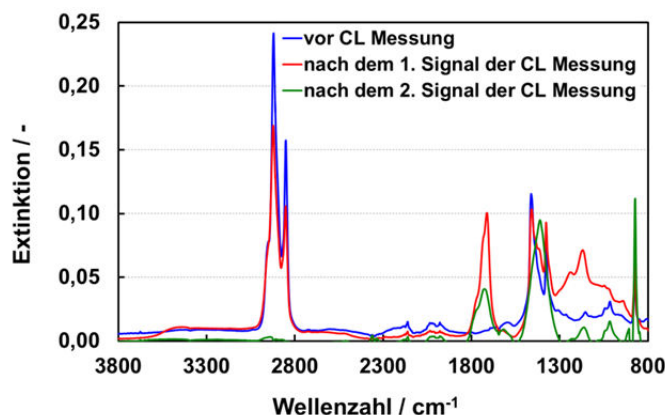


Abbildung 4-57: ATR-FT-IR Spektren der drei Messpunkte von EPDM 5 + 5 phr DCP t_{90}

Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass die Auswertung des 1. Signals ausreichend ist, da ab diesem Zeitpunkt das Material zu altern beginnt.

Durch weitere Untersuchungen wurde ein Vergleich der OIT-Werte zwischen Vulkanisaten mit extrahiertem (zur Entfernung von Polymerstabilisatoren) und nicht extrahiertem EPDM 5, sowie einem Vulkanisat, das nach der Vernetzung in Methanol kalt extrahiert wurde, erstellt. Tabelle 4-17 zeigt die Unterschiede der drei Vulkanisate sowie Abbildung 4-58 die erhaltenen OIT-Werte.

Tabelle 4-17: Vulkanisate für Chemilumineszenz-Untersuchungen

Nr.	EPDM	Peroxid	t_x	Anmerkung
1	EPDM 5	5 phr DCP	t_{90}	Ursprungs-Vulkanisat
2	EPDM 5 - extrahiert	5 phr DCP	t_{90}	Soxhlet-Extraktion des Polymers zur Stabilisator-Entfernung, Mischungsherstellung mit extrahiertem Polymer und anschließender Vulkanisation
3	EPDM 5	5 phr DCP	t_{90}	Keine Soxhlet-Extraktion, aber nach der Vulkanisation Kalt-Extraktion mit Methanol zur Entfernung von Reaktionsprodukten

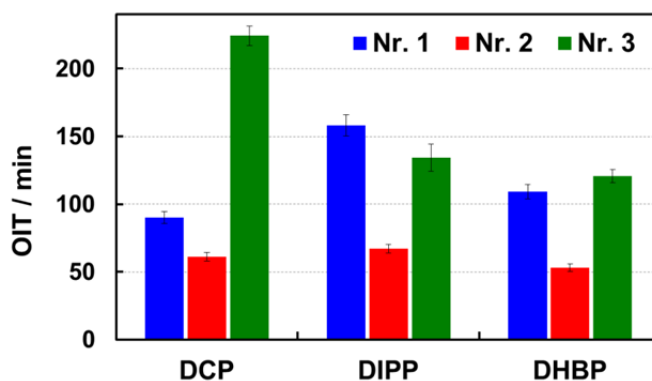


Abbildung 4-58: OIT-Werte der in Tabelle 4-17 dargestellten Vulkanisate (T= 130°C)

Die Entfernung des Stabilisators führt zu einer deutlichen Reduzierung der Alterungsstabilität (Vulkanisat Nr. 2). Darüber hinaus bewirkt die Entfernung der Reaktionsprodukte der Vernetzungsreaktion in Vulkanisat Nr. 3 eine signifikante Verbesserung der Alterungsbeständigkeit. Der Einfluss dieser Reaktionsprodukte wird in Kapitel 4.15 näher erläutert.

Die Ergebnisse der Chemilumineszenz-Untersuchungen wurden für die weitere Charakterisierung des Alterungsverhaltens mit den Ergebnissen aus Alterungsreihen verglichen. In Abhängigkeit der Vulkanisationsparameter, des EP(D)M-/ Peroxid- und Coaktivator-Typs sowie der Art der Dien-Komponente und der Peroxid-Konzentration erfolgte die Durchführung der Alterungsuntersuchungen. Die Alterung erfolgte, wie in Kapitel 7.6.1 beschrieben, in Umluftwärmeschränken in Abhängigkeit der Alterungszeit (Zeitraum: Eine Stunde bis 6

Wochen) und der Temperatur (100°C, 120°C, 130°C sowie 150°C). Anschließend wurden an den Proben mittels Zugversuch die Reißdehnung sowie mittels der ATR-FT-IR-Spektroskopie der Oxidationsgrad bestimmt.

4.6 Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Vulkanisationsparameter

4.6.1 Einfluss der Vernetzungszeit

Unvernetzte Mischungen zeigen trotz ihres hohen Peroxidgehaltes aufgrund des verbliebenen Polymer-Stabilisatorgehaltes eine bessere Alterungsbeständigkeit als deren Vulkanisate. Dies ist in folgender Tabelle 4-18 und Abbildung 4-59 erkennbar.

Tabelle 4-18: OIT-Werte des unvernetzten und vernetzten Systems aus EPDM 1 mit 2,5 phr DHBP

Materialzustand	OIT / min
unvernetzt	310 ± 9
Vernetzt (t_{90})	136 ± 14

Bei der Vulkanisation wird offensichtlich ein großer Teil des Stabilisators verbraucht.

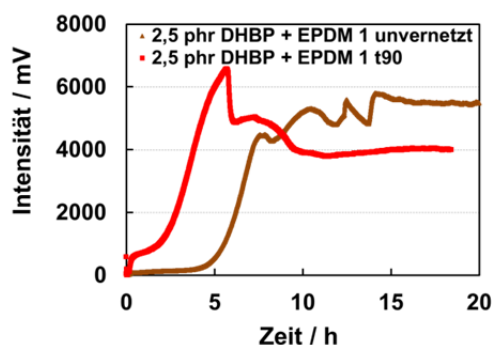


Abbildung 4-59: Chemilumineszenz-Kurven des unvernetzten und vernetzten Systems aus EPDM 1 mit 2,5 phr DHBP

Die Chemilumineszenz-Untersuchungen zeigen, dass mit ansteigender Vernetzungszeit, wie auch zuvor in Abbildung 4-43 dargestellt, mit geringerem Restperoxidgehalt die OIT-Werte ansteigen und somit eine bessere Alterungsbeständigkeit vorliegt. Tabelle 4-19 zeigt die OIT-Werte der Vulkanisate aus EPDM 2 mit 2,5 phr DIPP in Abhängigkeit der Vernetzungszeit.

Tabelle 4-19: OIT-Werte der EPDM 2-Vulkanisate mit 2,5 phr DIPP in Abhängigkeit von t_x

Vernetzungszeit - t_x	OIT / min
unvernetzt	85 ± 6
t_{50}	24 ± 1
t_{90}	41 ± 8
$t_{90+30'}$	161 ± 11

Abbildung 4-60 zeigt die zugehörigen Chemilumineszenz-Kurven dieser Vulkanisate sowie der unvernetzten Mischung.

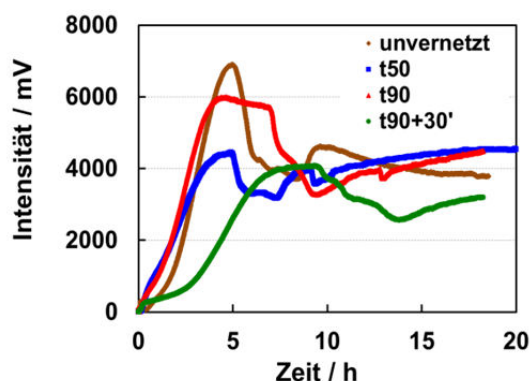


Abbildung 4-60: Chemilumineszenz-Kurven des Systems aus EPDM 2 mit 2,5 phr DIPP unter Variation der Vernetzungszeit

Anzumerken ist, dass die Vulkanisation unter Sauerstoffausschluss erfolgt. Die Bildung von Peroxoradikalen ist damit ebenso reduziert wie ein denkbarer weiterer Verbrauch des Polymerstabilisators, sofern dieser noch vorhanden ist.

Ebenso wurde eine Mischung des amorphen ENB-EPDM (EPDM 1) bis zu einer Vernetzungszeit von $t_{90+120'}$ vulkanisiert, um definitiv alle Reste der Peroxide zu entfernen und den Einfluss der längeren Vulkanisationsdauer zu untersuchen. Tabelle 4-20 zeigt die OIT-Werte der Vulkanisate von EPDM 1 mit 5 phr DCP unter Variation der Vernetzungszeit.

Tabelle 4-20: OIT-Werte der Vulkanisate von EPDM 1 mit 5 phr DCP unter Variation von t_x

t_x	Vulkanisationszeit / min	OIT / min
t_{50}	1,4	11 ± 2
t_{85}	5,5	19 ± 11
t_{90}	7,3	18 ± 5
t_{95}	10,4	71 ± 1
t_{100}	27,1	249 ± 1
$t_{90+30'}$	37,3	246 ± 21
$t_{90+60'}$	67,3	215 ± 11
$t_{90+120'}$	127,3	263 ± 24

Es zeigt sich, dass bis zu einer Vernetzungszeit von t_{90} die OIT-Werte so niedrig sind, dass keine Alterungsbeständigkeit vorliegt. Die Vernetzungszeit von t_{95} zeigt eine Verbesserung der Beständigkeit und ab t_{100} wird ein signifikanter Anstieg der OIT-Werte und somit der Alterungsbeständigkeit erreicht. Diese weist innerhalb des Fehlerbereichs zwischen t_{100} und $t_{90+120'}$ keine weitere Veränderung aufweist.

Die folgende Abbildung zeigt in Abhängigkeit der Vernetzungszeit den Einfluss des Restperoxidgehaltes auf die Alterungsstabilität. Mit steigender Vernetzungszeit nehmen die

Restperoxidgehalte ab, die OIT-Werte und somit die Alterungsbeständigkeit des Materials zu.

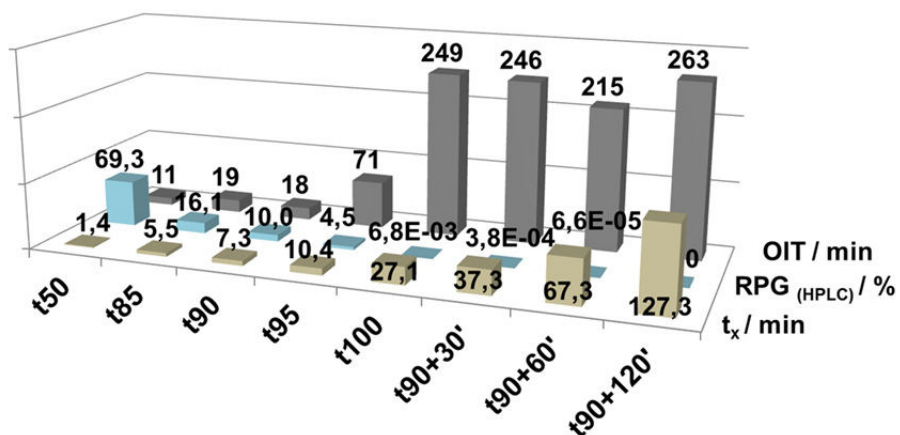


Abbildung 4-61: Ermittelte Restperoxidgehalte (HPLC) und Alterungsbeständigkeit (CL – OIT-Werte) des Systems EPDM 1 mit 5 phr DCP in Abhängigkeit der Vernetzungszeiten

Um eine Klassifizierung der optischen Veränderungen der Materialien vornehmen zu können, wurden dem äußeren Erscheinungsbild entsprechend der Zeit und Temperatur je eine Zahl zugeordnet.

Tabelle 4-21: Klassifizierung der äußeren optischen Veränderung gealterten Vulkanisaten

Zahl zur Klassifizierung	optische Veränderung des Materials
0	keine Veränderung des Materials
-1	sehr leicht klebrig
-2	leicht klebrig
-3	klebrig
-4	stark klebrig
-5	Material zerfließen / Degradation
1	leicht klebrig und Beginn der Versprödung
2	spröde
3	vollständige Versprödung des Materials

In Abbildung 4-62 sind die optischen Änderungen der Systeme von 5 phr DCP mit EPDM 1 in Abhängigkeit der vier, für diese Untersuchungen wichtigsten Vernetzungszeiten, bei einer Alterungstemperatur von 100°C dargestellt.

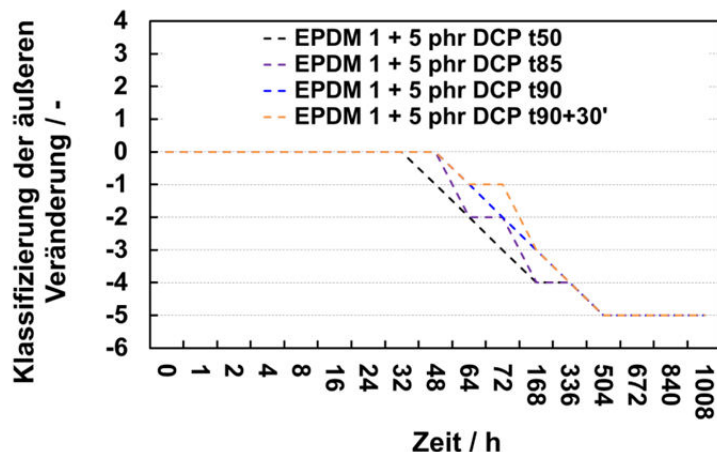


Abbildung 4-62: Klassifizierung der äußeren Veränderung bei Vernetzungszeiten von t_{50} , t_{85} , t_{90} sowie $t_{90+30'}$ bei $T = 100^\circ\text{C}$

Abbildung 4-63 zeigt ergänzend dazu die Ergebnisse der ermittelten Bandenverhältnisse der Oxidation sowie der Reißdehnung.

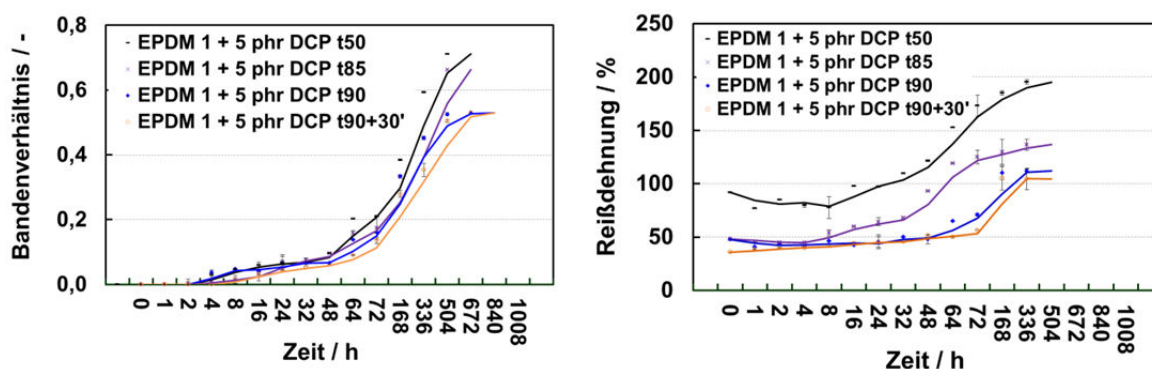


Abbildung 4-63: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH_2 (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte bei Vernetzungszeiten von t_{50} , t_{85} , t_{90} und $t_{90+30'}$ bei $T = 100^\circ\text{C}$

Die Bandenverhältnisse liegen alle in einem ähnlichen Bereich, jedoch lässt sich eine leichte Abstufung entlang der Vernetzungszeiten erkennen. Weiterhin zeigt sich, dass die Materialien mit einer Vulkanisationszeit von t_{50} und t_{85} die geringste Alterungsbeständigkeit aufweisen, da sie am schnellsten zerfließen. Die Materialien mit einer Vernetzungszeit von t_{90} und $t_{90+30'}$ weisen eine um sieben Tage erhöhte Alterungsstabilität auf. Die Unterschiede in der Reißdehnung ergeben sich einerseits durch die unterschiedlichen Vernetzungsdichten, andererseits zeigt sich aber auch, dass durch die unterschiedliche Klebrigkeit des Materials die Reißdehnung und somit die Degradation des Polymers bei einer Vernetzungszeit von t_{50} stark ansteigt. Somit haben die unterschiedlichen Vernetzungszeiten und damit der Restperoxidgehalt auch unter realen Bedingungen einen Einfluss auf das Alterungsverhalten.

Von diesen Systemen wurde auch die Alterung bei Temperaturen von 120°C , 130°C und 150°C durchgeführt. Der Verlauf sowie die Korrelationen zwischen Zeit, optischer Veränderung des Materials und Reißdehnung sind jedoch bei allen Temperaturen gleich. Daher

sind diese Ergebnisse im Anhang in Kapitel 8 (Abbildung 8-4 bis Abbildung 8-9) dargestellt.

Eine Gegenüberstellung der Bandenverhältnisse der Carbonyl- zur Polymer-Bande bei den Temperaturen 100°C und 120°C zeigt zum einen die Abnahme der Bandenverhältnisse mit steigender Vernetzungszeit bzw. abfallenden Restperoxidgehalten. Zum anderen wird die starke Zunahme der Alterung durch eine Temperaturerhöhung von 20°C deutlich. Eine Alterungstemperatur von 120°C liegt im Bereich der Zersetzungstemperatur des DCP und erklärt somit die deutlich höheren Bandenverhältnisse und damit verbunden die schnellere Alterung des Materials.

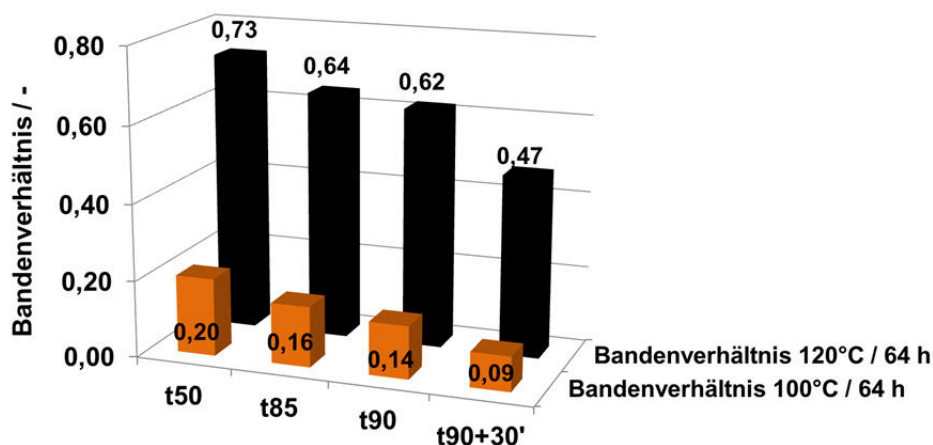


Abbildung 4-64: Vergleich der Alterungsbeständigkeit (Bandenverhältnis C=O/CH₂ aus IR-Spektrum) in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit (5 phr DCP, EPDM 1)

Insgesamt bestätigt sich durch diese Ergebnisse, dass die Vulkanisationszeit, der korrespondierende Restperoxidgehalt sowie die Vernetzungsdichte ausschlaggebende Faktoren für die Alterungsbeständigkeit sind.

4.6.2 Einfluss der Vernetzungstemperatur

Wie in Kapitel 4.1.1 erläutert, wurde für alle Peroxide die gleiche Vulkanisationstemperatur verwendet. Laut Herstellerangabe wird für die beiden bifunktionellen Peroxide DIPP und DHBP jedoch eine Vulkanisationstemperatur von 175°C empfohlen. Daher wurden Proben aus EPDM 1 und EPDM 2 mit jeweils 5 phr Peroxid bei den Vernetzungstemperaturen 170°C und 175°C hergestellt und diese hinsichtlich der t_{90} -Zeiten, des Restperoxidgehaltes sowie der Alterungsbeständigkeit (Chemilumineszenz-Messungen) miteinander verglichen. Tabelle 4-22 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 4-22: Vernetzungsdichten, Vernetzungszeiten, Restperoxidgehalte und OIT-Werte für die Vulkanisate aus EPDM 1 und EPDM 2 mit 5 phr Peroxid in Abhängigkeit der Vulkanisationstemperatur

	EPDM 1 5 phr DIPP		EPDM 1 5 phr DHBP		EPDM 2 5 phr DIPP		EPDM 2 5 phr DHBP	
	170°C	175°C	170°C	175°C	170°C	175°C	170°C	175°C
ΔS / dNm	27,7	27,2	22,6	21,5	31,5	31,3	26,0	25,6
t_{90} / min	13,2	8,2	13,3	8,4	12,4	7,4	12,4	8,2
RPG _{HPLC} / %	2,1	1,7	-	-	4,4	7,1	-	-
RPG _{DSC} / %	20	21	21	23	4	6	1	38
OIT _{120°C} / min	152	63	171	96	132	72	127	97
OIT _{130°C} / min	117	40	15	14	11	8	14	12

Für DIPP zeigt sich, dass die t_{90} -Zeiten aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei einer höheren Vulkanisationstemperatur niedriger sind. Der Vergleich der zugehörigen Restperoxidgehalte zeigt bei den Ergebnissen der HPLC-UV-Analyse mit EPDM 1 einen leicht geringeren Wert des bei 175°C vernetzten Materials. Die DSC-Ergebnisse weisen bei beiden Vulkanisationstemperaturen der DIPP-Vulkanisate ähnliche Restperoxidgehalte auf. Einerseits ist die Vernetzungszeit zwar kürzer, andererseits ist aber die Vulkanisationstemperatur höher, so dass bei einer Vulkanisation auf den Vernetzungsumsatz von 90 % (t_{90}) der gleiche Restperoxidgehalt vorliegen sollte. Die OIT-Werte zeigen für das länger vulkanisierte Material eine bessere Alterungsbeständigkeit.

Das aliphatische DHBP weist auch bei einer höheren Vulkanisationstemperatur geringere t_{90} -Zeiten auf. Der Vergleich der Restperoxidgehalte kann hier nur mittels der DSC erfolgen und zeigt bei beiden Materialien erwartungsgemäß ähnliche Restperoxidgehalte auf. Die OIT-Werte sind wiederum für beide Vulkanisationstemperaturen gering. DHBP weist bei einer Messtemperatur von 130°C in der Chemilumineszenz unabhängig von der Vulkanisationstemperatur keine gute Alterungsbeständigkeit auf. Daher wurden für dieses System die OIT-Werte auch bei einer Alterungstemperatur von 120°C bestimmt. Hier zeigt sich deutlich, dass sich durch die Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur mit der Folge einer längeren Vulkanisationszeit eine höhere Alterungsstabilität erreichen lässt. Die Vernetzungsreaktion und der Verbrauch von Peroxid sind offensichtlich bei tieferen Vulkanisationstemperaturen günstiger. Vernetzungsinneffektive Nebenreaktionen gewinnen bei höheren Vernetzungstemperaturen an Bedeutung und führen zu einer reduzierten Alterungsstabilität.

4.7 Alterungsverhalten in Abhängigkeit des EPDM-Typs

4.7.1 Einfluss der EPDM-Mikrostruktur

In weiteren Untersuchungen erfolgte die Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Abhängigkeit der EP(D)M-Mikrostruktur sowie des ENB-Gehaltes. Der Vergleich der unver-

netzten Rohkautschuke zeigt dabei eine signifikant bessere Alterungsbeständigkeit des VNB-EPDM (EPDM 3) gegenüber den beiden ENB-EPDM Typen sowie EPM (vergl. Tabelle 4-23 und Abbildung 4-65).

Tabelle 4-23: OIT-Werte der EP(D)M-Rohkautschuke

EP(D)M-Typ	OIT / h:min
EPDM 1	60:04 ± 1:02
EPDM 2	13:15 ± 0:56
EPDM 3	175:23 ± 7:56
EPM	107:19 ± 1:14

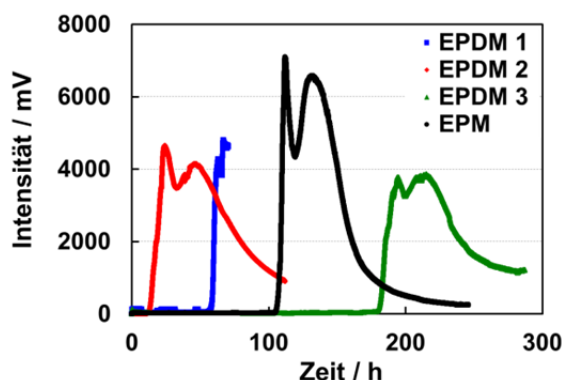


Abbildung 4-65: Chemilumineszenz-Kurven der EP(D)M-Rohkautschuke

Ein möglicher Grund für die gute Alterungsstabilität beim VNB-EPDM kann neben der endständigen Doppelbindung der Dien-Komponente ebenso ein unterschiedlicher Stabilisator aus dem Polymerisationsprozess sein. Daher wurden die Stabilisatoren aus den Rohkautschuken mittels einer 24-stündigen Soxhlet-Extraktion in Methanol entfernt. Nach schonender Trocknung im Vakuumschrank wurden die Proben sofort mittels der Chemilumineszenz untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-24 dargestellt.

Tabelle 4-24: OIT-Werte extrahierter EP(D)M-Rohkautschuke

EP(D)M-Typ	OIT / h:min
EPDM 1	30:53 ± 0:32
EPDM 2	4:25 ± 0:12
EPDM 3	4:55 ± 0:04
EPM	5:41 ± 0:07

Aus dem Vergleich von den Werten in Tabelle 4-24 mit den Daten aus Tabelle 4-23 ergibt sich ein anderes Bild. Nach Entfernung des Stabilisators weist der ENB-EPDM (EPDM 1) die höchste Stabilität auf, wohingegen diese für EPDM 2, EPDM 3 und EPM annähernd identisch ist. Stabilisatoren liegen in der praktischen Anwendung in jedem Kautschuk vor,

werden jedoch bei der Vulkanisation weitestgehend verbraucht und können somit nicht mehr die im Anschluss auftretenden Alterungsreaktionen beeinflussen. Daher erfolgten keine weiteren Untersuchungen mit extrahiertem Material, da die Alterungsmechanismen an praxisrelevanten Modellmischungen untersucht werden sollten.

Weiterhin wurden die Mischungen der unterschiedlichen EPDM-Typen mit jeweils 5 phr DCP auf t_{90} vulkanisiert und ebenso mittels der CL untersucht. Die OIT-Werte dieser Vulkanisate zeigen den gleichen Trend wie die Rohkautschuke, dass VNB-EPDM die beste Alterungsstabilität besitzt.

Tabelle 4-25: OIT-Werte der EPDM-Vulkanisate mit 5 phr DCP (t_{90})

EP(D)M-Typ	OIT / min
EPDM 1	18 ± 2
EPDM 2	12 ± 10
EPDM 3	400 ± 50
EPM	8 ± 4

Abbildung 4-66 zeigt im direkten Vergleich die untersuchten EPDM-Typen bezüglich der Vulkanisationsgeschwindigkeit, des Restperoxidgehaltes und der Alterungsbeständigkeit (OIT-Werte). Daraus wird deutlich, dass EPDM 3 (VNB), verursacht durch die hohe Reaktivität die geringste Vulkanisationszeit aufweist aber trotz des höchsten Restperoxidgehaltes die beste Alterungsbeständigkeit gemäß dem hohen OIT-Wert besitzt. Die Vulkanisationszeiten von EPDM 1, EPDM 2 und EPM liegen in einem ähnlichen Bereich wie auch die ermittelten Restperoxidgehalte. Die OIT-Werte dieser drei EP(D)M-Typen sind generell sehr niedrig, damit liegt keine gute Alterungsbeständigkeit unter den entsprechenden Bedingungen vor.

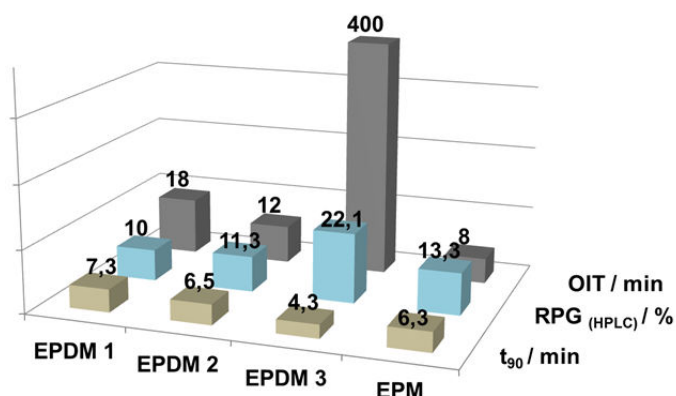


Abbildung 4-66: t_{90} -Zeiten, Restperoxidgehalte (HPLC) und Alterungsbeständigkeiten (CL) in Abhängigkeit des EP(D)M-Typs (5 phr DCP, EPDM 1)

Der VNB-EPDM (EPDM 3) zeigt als Rohkautschuk wie auch als Vulkanisat mit allen drei Peroxiden die beste Alterungsstabilität. Abbildung 4-66 zeigt dagegen, dass die Vulkanisate mit EPDM 3 die höchsten Restperoxidgehalte aufweisen. Dieser scheinbare Widerspruch eines hohen Restperoxidgehaltes in Verbindung mit einer guten Alterungsstabilität

lässt darauf schließen, dass neben dem Restperoxidgehalt auch die Polymer-Mikrostruktur (Dien-Komponente) und die Reaktivität der Doppelbindung der Terkomponente einen wichtigen Parameter für die Alterungsbeständigkeit darstellt. EPM besitzt zwar keine oxidierbaren Doppelbindungen im Polymerrückgrat, weist aber trotzdem die schlechteste Alterungsstabilität auf. Auch an dieser Stelle wird der positive Einfluss der beim EPM fehlenden Dien-Komponente und des daraus resultierenden Netzwerkes deutlich.

Die optische Betrachtung peroxidisch vernetzter Systeme (5 phr DCP; t_{90}) von EPDM 2 und EPDM 3 bei einer Alterungstemperatur von 120°C sind in Abbildung 4-67 über eine Dauer von 3 bis 42 Alterungs-Tagen dargestellt. Anhand dieser Abbildung sind die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der thermisch-oxidativen Alterung sehr deutlich zu erkennen. Bei einer Alterungsdauer von 3 und 7 Tagen liegt eine Klebrigkeit basierend auf der Kettenspaltungsreaktion des Materials vor. Aufgrund der weiteren Zufuhr von Luftsauerstoff tritt im Folgenden eine Nachvernetzung ein, die zu einer Versprödung des Materials führt und in eine Braun-Färbung resultiert. Dieser Effekt ist sehr ausgeprägt beim kristallinen ENB-EPDM (EPDM 2) zu erkennen. Das Vulkanisat aus VNB-EPDM (EPDM 3) mit DCP zeigt den gleichen Verlauf, jedoch sind die die Versprödung des Materials und die Braun-Färbung nicht so stark ausgeprägt.

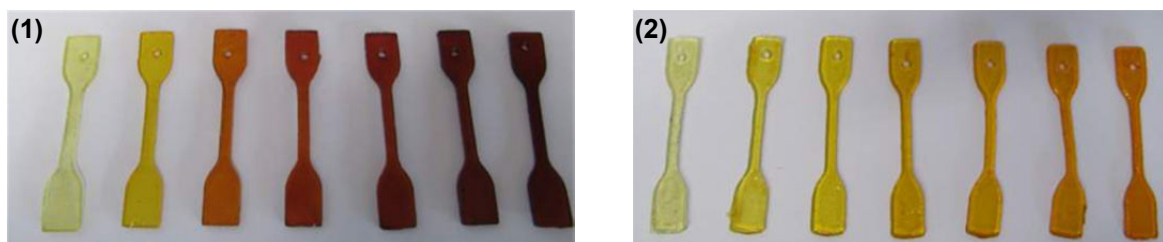


Abbildung 4-67: Optische Veränderung der Systeme aus (1) EPDM 2 und (2) EPDM 3 mit 5 phr DCP (t_{90}) in Abhängigkeit der Alterungszeit (von links nach rechts: 3, 7, 14, 21, 28, 35 und 42 Tage)

Abbildung 4-68 zeigt die Klassifizierung der äußerlichen Veränderungen der EP(D)M-Systeme mit 5 phr DCP in Abhängigkeit der Alterungszeit bei einer Temperatur von 100°C.

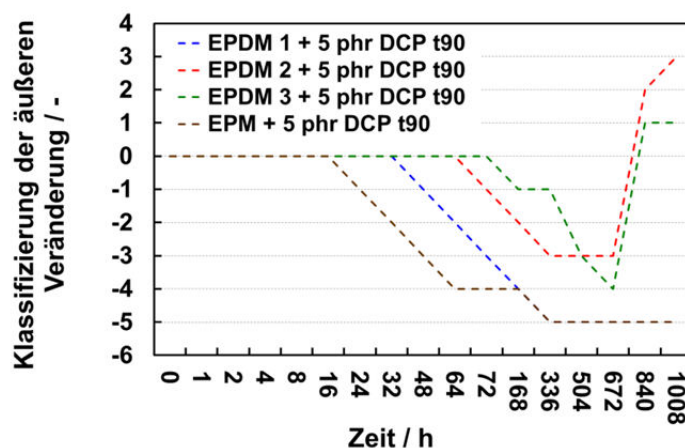


Abbildung 4-68: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM mit 5 phr DCP bei T= 100°C

Abbildung 4-69 zeigt in Abhängigkeit der Alterungszeit die Zunahme der ermittelten Bandenverhältnisse (C=O/CH₂) (links) sowie die entsprechenden Reißdehnungen (rechts) der Vulkanisate von EPDM 1 (ENB amorph), EPDM 2 (ENB teilkristallin), EPDM 3 (VNB amorph) und EPM (kein Dien amorph) mit 5 phr DCP bei einer Alterungstemperatur von 100°C.

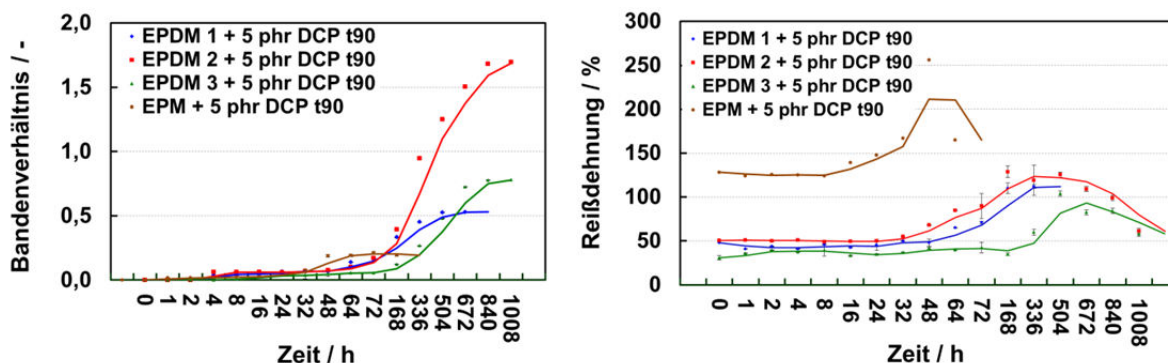


Abbildung 4-69: links: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – rechts: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM mit 5 phr DCP bei T= 100°C

Der Vergleich dieser drei Abbildungen zeigt eine gute Korrelation zwischen der optischen Veränderung, dem Bandenverhältnis sowie der Reißdehnung. Zum Zeitpunkt, an dem die optische Veränderung in Form der Klebrigkeit des Materials zu erkennen ist, nimmt auch das Bandenverhältnis, somit die Oxidation, wie auch die Reißdehnung zu. Der Beginn der Oxidation setzt bei den EP(D)M-Typen zu unterschiedlichen Zeitpunkten ein. Tabelle 4-26 zeigt den Beginn der Oxidation des jeweiligen Systems.

Tabelle 4-26: Oxidationsbeständigkeit in Abhängigkeit des EP(D)M-Typs

EPDM-Typ	Beginn der Oxidation
EPM	16 Stunden
EPDM 1	48 Stunden
EPDM 2	72 Stunden
EPDM 3	168 Stunden

Der teilkristalline ENB-EPDM (EPDM 2) sowie der VNB-EPDM (EPDM 3) zeigen nach 672 Stunden den Beginn der Versprödung des Materials, ab diesem Zeitpunkt nehmen die physikalischen Werte der Reißdehnung wieder ab.

Die Ergebnisse des Verhältnisses der Carbonyl- zur Polymer-Bande bestätigen die OIT-Werte, da auch hier EPDM 3 die deutlich geringsten Bandenverhältnisse aufweist. EPM zeigt die schlechteste Alterungsbeständigkeit, was auch durch das Zerfließen der Probe nach einer Alterung von 64 Stunden bei 120°C bestätigt wurde. EPDM 2 zeigt bei 100°C ein geringeres Bandenverhältnis als EPDM 1. Bei 120°C ist dieses Ergebnis genau umgekehrt. Dies weist wieder auf die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der Materialien hin. Während EPDM 1 mit steigender Alterungstemperatur zerfließt, wird EPDM 2 bei glei-

chen Bedingungen spröde. Somit steigt das Bandenverhältnis weiter an, die Oxidation nimmt zu.

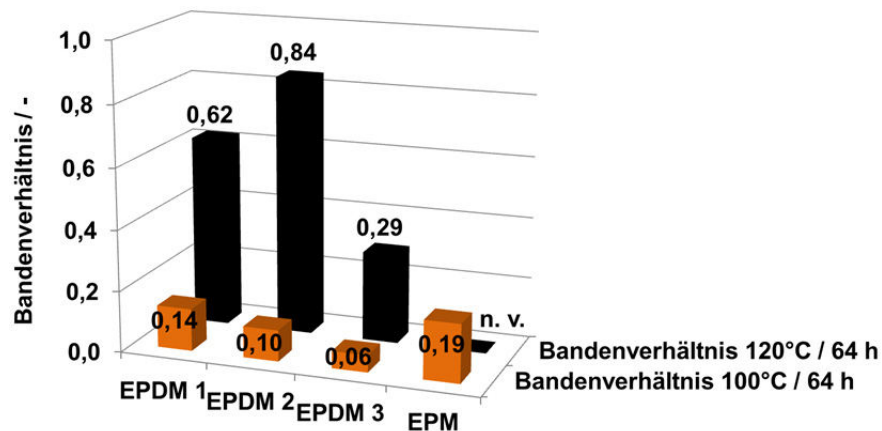


Abbildung 4-70: Vergleich der Alterungsbeständigkeit (Bandenverhältnis C=O/CH₂ aus IR-Spektrum) in Abhängigkeit des EP(DM)-Typs (5 phr DCP, t₉₀)

Die Betrachtung der Ergebnisse dieser Alterungsreihe bei Temperaturen von 120°C, 130°C sowie 150°C zeigen ansonsten den gleichen Verlauf wie die Ergebnisse bei einer Alterungstemperatur von 100°C. Auch hier sind wieder gute Korrelationen zwischen den unterschiedlichen chemischen, physikalischen und optischen Ergebnissen zu erkennen (vergl. Anhang - Kapitel 8 Abbildung 8-10 bis Abbildung 8-15). Mit dem Beginn der Oxidation nehmen die Signalverhältnisse, wie auch die Reißdehnung zu. Das Material wird aufgrund von Kettenspaltungsreaktionen klebrig. Bei 150°C zeigt sich, dass alle Systeme nach einstündiger Alterung optische Veränderungen im Vergleich zum ungealterten Material aufweisen. Hierbei weist EPM wiederum die größte und VNB-EPDM die geringste optische Änderung auf. Im Vergleich zu 100°C verschiebt sich der Beginn der Oxidation mit steigenden Alterungstemperaturen zu geringeren Zeiten. Dies ist in Abbildung 4-71 exemplarisch für das VNB - EPDM 3-System dargestellt.

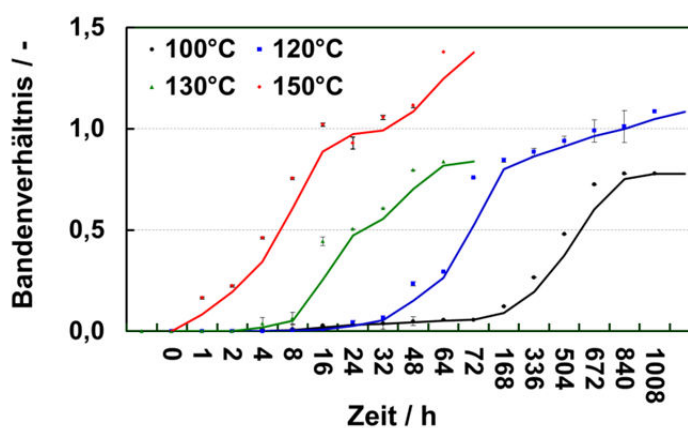


Abbildung 4-71: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) des Vulkanisats von EPDM 3 mit 5 phr DCP (t₉₀) für T= 100°C - 150°C

Der Unterschied zwischen EPDM 1 und EPDM 2 ist der veränderte Ethylengehalt. EPDM 1 ist amorph, besitzt somit einen geringen Ethylen- (48 %) und einen hohen Propylenge-

halt. Das Propylen neigt bevorzugt, wie zuvor in Abbildung 3-3 (Kapitel 3.2.2) dargestellt, zu einem β -Zerfall, der eine Konkurrenzreaktion zur Additions- und Kombinationsreaktion darstellt und zur Degradation des Materials führt. Daher ist die Vernetzungsdichte der EPDM 1-Mischungen geringer und somit auch die Alterungsbeständigkeit im Vergleich zu EPDM 2. Dieser ist teilkristallin und weist einen höheren Ethylengehalt (70 %) auf, der zu einer höheren Vernetzungsdichte, einem stabileren Netzwerk und somit zu einer besseren Alterungsbeständigkeit führt. Beim EPDM 3 ist der entscheidende Faktor die terminale Doppelbindung der VNB-Komponente. Die Bindungsenergie der reaktiven C-H-Gruppe liegt bei ca. 395 kJ/mol, wohingegen die der C-H-Bindung der ENB-Typen nur ca. 389 kJ/mol beträgt [182]. Je größer die Bindungsenergie der reaktiven C-H-Gruppe ist, desto weniger stabil und damit reaktiver ist das daraus gebildete Radikal. Aus der geringen VNB-Ausgangs-Konzentration von 3 % und dessen hoher Reaktivität (vergl. Tabelle 3-2) bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion resultiert im gebildeten Netzwerk ein geringer ungesättigter VNB-Gehalt. ENB-EPDM weist eine geringere Reaktivität aufgrund der internen Doppelbindung auf und die ENB-Konzentration liegt bei 4,5 %, somit deutlich höher als der VNB-Gehalt. Dadurch enthält das gebildete Netzwerk noch einen höheren ungesättigten ENB-Gehalt, welcher einen negativen Effekt auf die Alterungsbeständigkeit aufweist. Dagegen führt der geringe ungesättigte VNB-Gehalt nach der Vernetzungsreaktion zu verbesserten Alterungseigenschaften.

Aus den Ergebnissen dieses Kapitels geht hervor, dass das Vorhandensein einer Dien-Komponente, dessen Struktur sowie der Ethylengehalt des EPDM sehr entscheidende Faktoren für die Alterungsbeständigkeit sind.

4.7.2 Einfluss des ENB-Gehaltes

Zum Abschluss der Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Abhängigkeit der EPDM-Mikrostruktur wird der Einfluss der ENB-Konzentration anhand von vier verschiedenen ENB-EPDM-Typen beschrieben. Hierbei handelt es sich um amorphe Typen mit ENB-Gehalten von 2,3 %, 4,5 % (EPDM 1), 9,0 % sowie 11,0 %. Der Einfluss des ENB-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte, die mit steigender ENB-Konzentration zunimmt, wurde in Kapitel 4.1.4 ausführlich diskutiert. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Gegenüberstellung des Restperoxidgehaltes, mittels der HPLC-UV bestimmt, zu den OIT-Werten.

Tabelle 4-27: Vernetzungsdichten (ΔS), Restperoxidgehalte (in %) und OIT-Werte in Abhängigkeit des ENB-Gehaltes (2,5 phr DCP, t_{90})

ENB-Gehalt	ΔS / dNm	RPG _{HPLC} / %	OIT / min
2,3 % ENB	17,5 ± 0,04	14,4 ± 0,0005	52 ± 6
4,5 % ENB	17,7 ± 0,10	8,7 ± 0,0006	67 ± 10
9,0 % ENB	18,6 ± 0,07	7,6 ± 0,0003	143 ± 12
11,0 % ENB	19,7 ± 0,24	7,4 ± 0,0003	1454 ± 173

Anhand dieser Werte wird deutlich, dass der ENB-Gehalt einen starken Einfluss auf den Restperoxidgehalt hat, da dieser mit steigendem ENB-Gehalt abnimmt. Dieser Effekt wird vor allem bei der Erhöhung von 2,3 % auf 4,5 % ENB deutlich. Zudem nehmen die OIT-Werte und somit die Alterungsbeständigkeit mit steigendem ENB-Gehalt zu. Diese Verbesserung wird vor allem bei einem Anstieg der ENB-Konzentration von 9,0 % zu 11,0 % deutlich. Die bei diesen Proben vorliegende Änderung des Restperoxidgehaltes ist dagegen nicht mehr signifikant, daher kann diese deutliche Verbesserung ausschließlich aus der höheren Vernetzungsdichte und somit einem stabileren Netzwerk resultieren. Je höher der ENB-Gehalt ist, desto mehr Additionsreaktionen können während der peroxidischen Vernetzungsreaktion stattfinden. Es wird mehr Peroxid verbraucht, mehr stabile C-C-Bindungen werden geknüpft und das gebildete Netzwerk zeichnet sich daraus resultierend durch eine verbesserte Alterungsstabilität aus.

4.8 Alterungsverhalten in Abhängigkeit des Peroxid-Typs

4.8.1 Einfluss der Peroxid-Funktionalität und -Struktur

Der Vergleich der Peroxide in den vernetzten Systemen zeigt einen leichten Trend zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit bei Verwendung des bifunktionellen aromatischen DIPP in EPDM 1 im Vergleich zum monofunktionellen aromatischen DCP und zum bifunktionellen aliphatischen DHBP. Dieser Trend wird in Tabelle 4-28 und Abbildung 4-72 verdeutlicht.

Tabelle 4-28: OIT-Werte der EPDM 1-Vulkaniste mit 5 phr Peroxid (t_{90})

Peroxid-Typ	OIT / min
DCP	18 ± 2
DIPP	117 ± 5
DHBP	14 ± 8

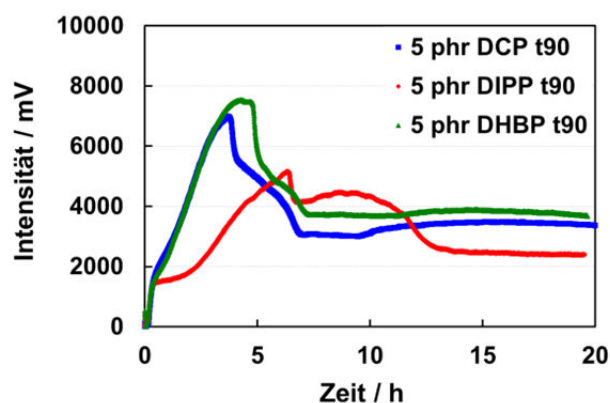


Abbildung 4-72: Chemilumineszenz-Kurven der EPDM 1-Vulkaniste 1 mit 5 phr Peroxid (t_{90})

Für die Charakterisierung der Alterungsbeständigkeit erfolgte weiterhin die Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Vulkanisationszeit, dem Restperoxidgehalt und dem entsprechenden OIT-Wert. Abbildung 4-73 zeigt im Vergleich zwischen den aromatischen Peroxiden DCP und DIPP, dass DCP eine geringere t_{90} -Zeit aufweist, der mittels HPLC-UV bestimmte Restperoxidgehalt höher ist und die OIT-Werte wiederum geringer sind. Die Bestimmung des Restgehaltes von DHBP ist aufgrund der aliphatischen Struktur mittels des UV-Detektors nicht möglich. Die DSC zeigt einen ähnlichen Restgehalt der beiden bifunktionellen Peroxide DIPP und DHBP. Dies korreliert gut mit den fast identischen Vulkanisationszeiten, jedoch liegt der OIT-Wert von DHBP deutlich unterhalb von DIPP. Dieser Unterschied kann nicht durch den Restperoxidgehalt, sondern in diesem Fall durch die unterschiedliche Struktur der Peroxide erklärt werden. DIPP besitzt einen aromatischen Charakter, wohingegen DHBP eine aliphatische Struktur aufweist.

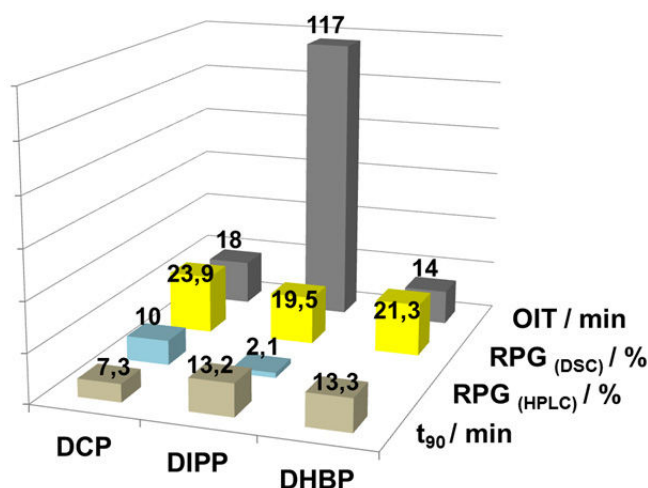


Abbildung 4-73: t_{90} -Zeiten, Restperoxidgehalte (DSC und HPLC) und Alterungsbeständigkeit (CL) in Abhängigkeit des Peroxid-Typs (5 phr, EPDM 1)

Der optische Vergleich der mit unterschiedlichen Peroxid-Typen vernetzten Systeme zeigt, dass alle drei Typen in EPDM 1 zu einer Klebrigkeit der Proben führen, was auf eine geringe Alterungsstabilität hinweist.

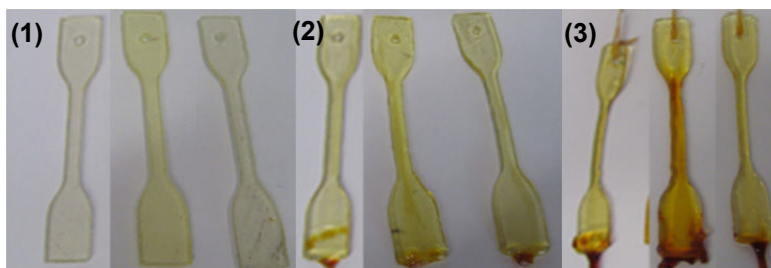


Abbildung 4-74: Veränderung der t_{90} -Vulkanisate von EPDM 1 mit 5 phr Peroxid bei einer Alterungstemperatur von 150°C in Abhängigkeit der Zeit (1) 2 h, (2) 8 h, (3) 24 h – je Bild von links nach rechts: DCP, DIPP und DHBP

In Abbildung 4-75 sind die Klassifizierungen der optischen Veränderungen der Materialien mit je 5 phr Peroxid in EPDM 1 (t_{90}) dargestellt.

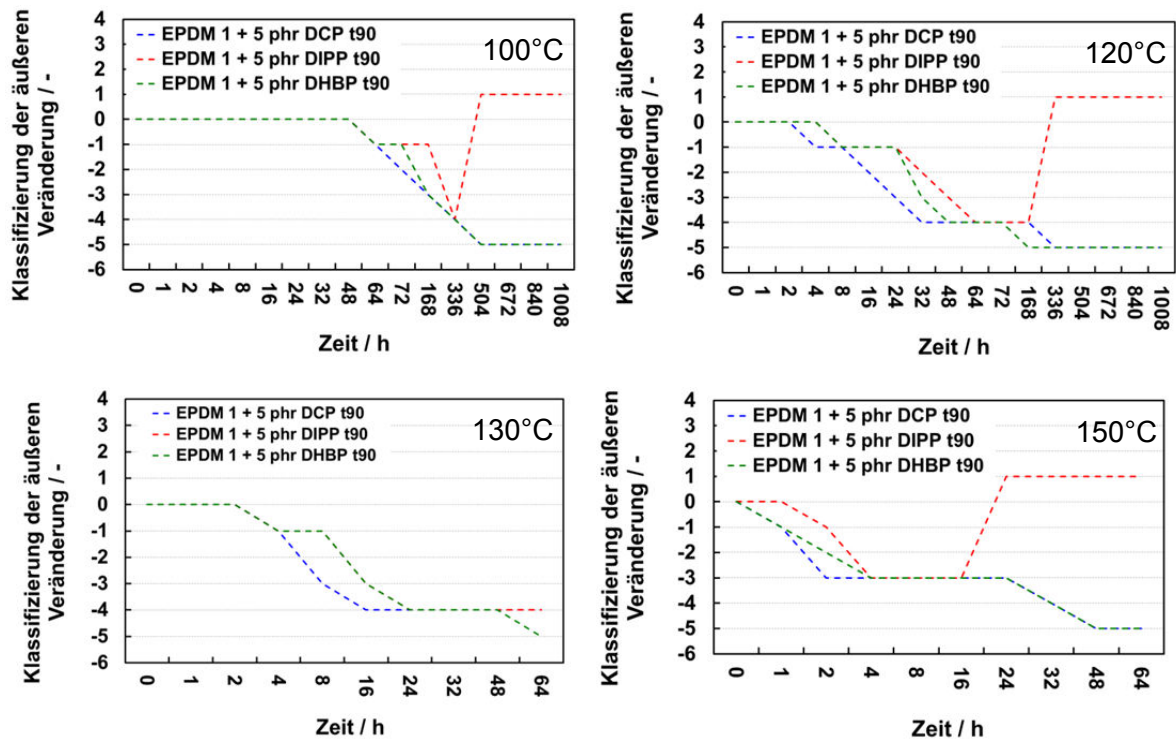


Abbildung 4-75: Klassifizierung der äußeren Veränderung der EPDM 1-Vulkanisate (t_{90}) mit DCP, DIPP und DHBP bei $T = 100^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$

Anhand dieser Abbildungen wird deutlich, dass unter den genannten Bedingungen kein signifikanter Unterschied in der Alterungsbeständigkeit bei der Verwendung von DCP und DHBP vorliegt. Es zeigt sich, dass bei den Vulkanisaten mit DCP oder DHBP in EPDM 1 der Mechanismus der Kettenspaltung deutlich überwiegt. Lediglich bei der Probe mit DIPP ist mit zunehmender Alterungsdauer eine leichte Abnahme der Klebrigkeit festzustellen, wohingegen DCP und DHBP in Abhängigkeit der Alterungsbedingungen eine steigende Klebrigkeit hervorrufen und die vollständige Degradation des Materials eintritt. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 haben ergeben, dass bei Mischungen mit den Peroxiden DCP und DHBP geringere Vernetzungsdichten und Vernetzungseffizienzen als bei Systemen mit DIPP vorliegen. Somit liegt bei dem DIPP-System bei gegebener Konzentration eine höhere Vernetzungsdichte (vergl. Abbildung 4-6 in Kapitel 4.1), somit ein ausgeprägteres und somit stabileres Netzwerk vor. Die Ergebnisse der Bestimmung des Restperoxidgehaltes zeigen mittels DSC einen ähnlichen Bereich von 19 - 24 % Restperoxidgehalt für alle drei Peroxide (vergl. Tabelle 4-8 und Tabelle 4-10).

Weitere Unterschiede zwischen den Peroxiden wurden im Folgenden mittels ATR-FT-IR Spektroskopie und Spannungs-Dehnungs-Versuchen überprüft. Die Zunahmen der Bandenverhältnisse wie auch der Reißdehnung korrelieren wiederum gut mit der Veränderung des Materials, jedoch unterscheiden sich diese auch nicht bei Betrachtung des Peroxid-Typs. Dies ist am Beispiel der Alterungstemperatur von 100°C in Abbildung 4-76 dargestellt.

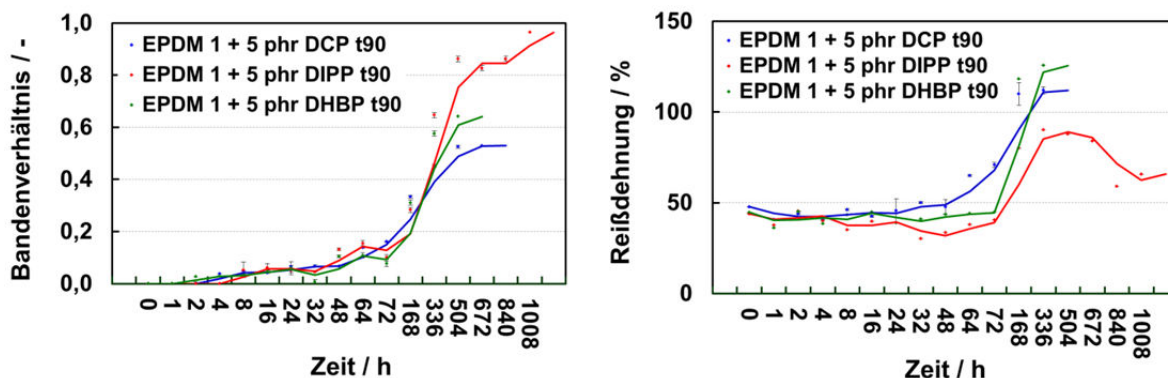


Abbildung 4-76: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der EPDM 1-Vulkanisate (t_{90}) mit DCP, DIPP und DHBP bei $T=100^\circ C$

Die Ergebnisse der Bandenverhältnisse und der Reißdehnung für die Alterungstemperaturen von $120^\circ - 150^\circ C$ finden sich in Kapitel 8 in den Abbildung 8-16 bis Abbildung 8-18.

Insgesamt ergibt sich, dass die Art bzw. die Struktur der untersuchten Peroxide selbst keinen entscheidenden Faktor für die Alterungsbeständigkeit darstellt. Dies ist im Prinzip auch zu erwarten, da die Peroxide selbst am Ende keine Bestandteile des Elastomers sind und auch nicht in die Netzknoten eingebaut werden.

4.8.2 Einfluss der Peroxid-Konzentration

Nach der Charakterisierung der Peroxid-Mikrostruktur werden der Einfluss der Peroxid-Konzentration und mögliche Unterschiede in den Restgehalten auf die Alterungsbeständigkeit beschrieben. Dafür wurden mittels der Chemilumineszenz die OIT-Werte von Vulkanisaten (t_{90}) in Abhängigkeit der Peroxid-Konzentration und des EP(D)M-Typs bestimmt. Tabelle 4-29 zeigt die erhaltenen OIT-Werte für das Peroxid DCP.

Tabelle 4-29: OIT-Werte der unterschiedlichen EPDM-Typen in Abhängigkeit der DCP-Konzentration (t_{90})

EP(D)M-Typ	0,5 phr DCP	1 phr DCP	2,5 phr DCP	5 phr DCP	10 phr DCP
	OIT / min	OIT / min	OIT / min	OIT / min	OIT / min
EPDM 1	439 ± 5	156 ± 2	67 ± 10	18 ± 5	14 ± 4
EPDM 2	278 ± 25	219 ± 17	41 ± 12	12 ± 10	0 ± 4
EPDM 3	348 ± 18	238 ± 8	584 ± 8	400 ± 50	224 ± 8
EPDM 4	261 ± 23	168 ± 9	15 ± 7	22 ± 3	10 ± 8
EPM	240 ± 10	143 ± 6	43 ± 11	8 ± 4	0 ± 0

Die Kurven der Chemilumineszenz-Messung sind am Beispiel von EPDM 1 und EPDM 2 für DCP in Kapitel 8 in Abbildung 8-19 und Abbildung 8-20 dargestellt. In Tabelle 4-30 sind

die gemessenen OIT-Werte der Systeme mit den bifunktionellen Peroxiden DIPP und DHBP in Abhängigkeit der Peroxid-Konzentration und des EP(D)M-Typs gezeigt.

Tabelle 4-30: OIT-Werte der unterschiedlichen EPDM-Typen in Abhängigkeit der DIPP- und DHBP-Konzentration (t_{90})

EP(D)M-Typ	OIT / min		OIT / min		OIT / min	
	2,5 phr DIPP	2,5 phr DHBP	5 phr DIPP	5 phr DHBP	10 phr DIPP	10 phr DHBP
EPDM 1	184 ± 22	128 ± 11	117 ± 4	13 ± 5	112 ± 14	9 ± 3
EPDM 2	52 ± 1	70 ± 8	8 ± 1	20 ± 5	0 ± 4	0 ± 0
EPDM 3	337 ± 6	397 ± 13	178 ± 11	387 ± 33	83 ± 5	115 ± 13
EPDM 4	59 ± 7	21 ± 4	35 ± 7	20 ± 7	20 ± 11	0 ± 0
EPM	157 ± 13	86 ± 9	174 ± 2	54 ± 11	155 ± 4	13 ± 5

Die Ergebnisse aus den vorherigen Tabellen zeigen, dass mit einer steigenden Peroxid-Konzentration die OIT-Werte für alle EP(D)M- und Peroxid-Typen abnehmen. Bei einer Peroxid-Konzentration von 10 phr weisen alle Proben mit Ausnahme der VNB-Vulkanisate (EPDM 3) keine Oxidationsbeständigkeit mehr auf. Darüber hinaus zeigt sich wieder, dass der VNB-EPDM mit allen drei Peroxid-Typen die deutlich beste Alterungsbeständigkeit aufweist. Der Peroxid-Vergleich verdeutlicht, dass die Alterungsbeständigkeit von der Reaktivität zwischen Polymer und Peroxid abhängig ist. Das bifunktionelle, aromatische DIPP zeigt in EPDM 1, EPDM 4 und EPM die beste Stabilität, wohingegen das monofunktionelle aromatische DCP gefolgt vom bifunktionellen aliphatischen DHBP in EPDM 3 deutlich besser wirken als DIPP.

Der Zusammenhang zwischen dem Einfluss der Peroxid-Konzentration, der Vulkanisationszeit von t_{90} , dem ermittelten Restperoxidgehalt sowie dem OIT-Wert (Alterungsbeständigkeit) wird anhand von Abbildung 4-77 deutlich.

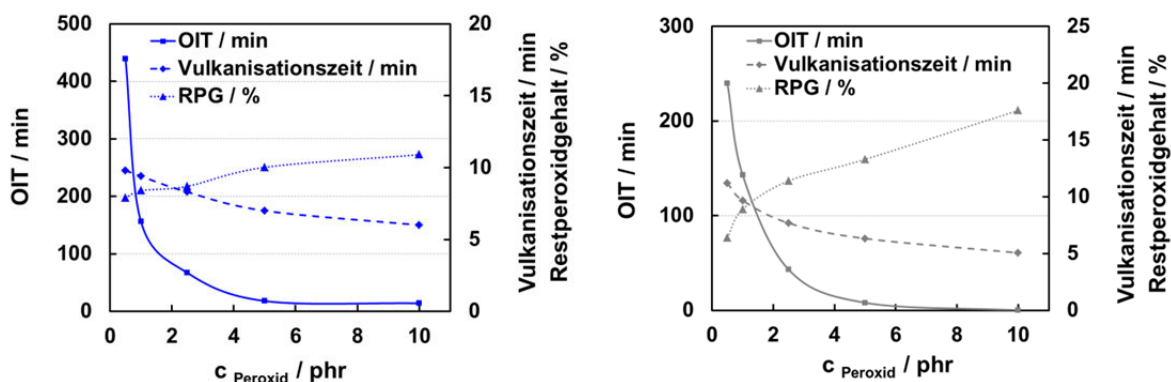


Abbildung 4-77: Ergebnisse der OIT-Werte, der Vulkanisationszeit und des RPG in Abhängigkeit von der DCP-Konzentration – links: EPDM 1, rechts: EPM

Mit steigender Peroxid-Konzentration und mit stetig kürzer werdender Vulkanisationszeit zeigt sich ein exponentieller Abfall der OIT-Werte. Bei hohen Peroxid-Konzentrationen sind die OIT-Werte annähernd null.

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.3 zeigen einen leicht zunehmenden Restperoxidgehalt mit Zunahme der eingesetzten Peroxid-Konzentration im Bereich von 5 - 10 phr DCP für EPDM 1 und EPM. Bei geringeren Konzentrationen und somit längeren Vulkanisationszeiten haben die Peroxide deutlich mehr Zeit um abzureagieren bzw. um ein Netzwerk zu bilden. Daher sind die Restperoxidgehalte geringer, die OIT-Werte höher und die Alterungsbeständigkeit besser.

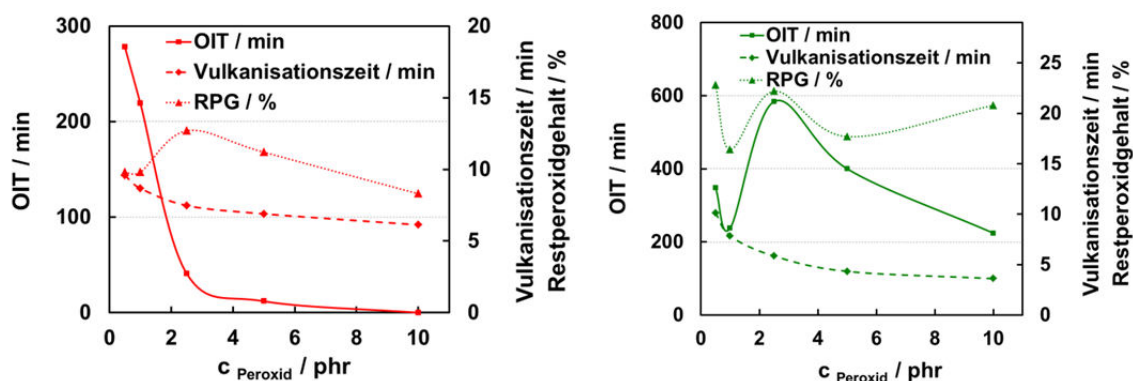


Abbildung 4-78: Ergebnisse der OIT-Werte, der Vulkanisationszeit und des RPG in Abhängigkeit von der DCP-Konzentration – links: EPDM 2, rechts: EPDM 3

Für EPDM 2 und auch EPDM 3 ist dieser Verlauf nicht ganz eindeutig (Abbildung 4-78). EPDM 2 zeigt bei einer Konzentration von 2,5 phr einen leichten Anstieg im Restperoxidgehalt, parallel dazu nehmen die OIT-Werte deutlich ab. EPDM 3 zeigt bei 2,5 phr DCP einen Anstieg der Restperoxidgehaltes sowie einen Anstieg des OIT-Wertes. Dies spiegelt deutlich wieder, dass nicht allein der Restperoxidgehalt als entscheidender Faktor für die Alterungsbeständigkeit betrachtet werden kann. Alle Vulkanisationen wurden auf t_{90} durchgeführt. Liegt im System eine Dien-Komponente vor, so laufen parallel zu Kombinationsreaktionen auch Additionsreaktionen ab, die bei längerer Vulkanisationszeit ein stabileres Netzwerk ausbilden. Dies führt zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit, aber auch zu einem nicht mehr kontinuierlichen Zerfall der Peroxide und somit zu unterschiedlichen Restperoxidgehalten mit abnehmender Peroxid-Konzentration.

Die Bestimmung des Restperoxidgehaltes ergab bei den Peroxid-Konzentrationen von 2,5 - 10 phr DCP in EPDM 2 (Tabelle 4-12) ähnliche Restperoxidgehalte. Die OIT-Werte dieser Systeme zeigen in diesem Bereich bei allen drei Konzentrationen geringe Werte und somit keine gute Alterungsbeständigkeit.

Daraus ergibt sich, dass unterschiedliche Peroxid-Konzentrationen im hohen phr Bereich zu ähnlichen Restgehalten führen und somit auch niedrige OIT-Werte und eine schlechte Alterungsbeständigkeit aufweisen. Die terminale Doppelbindung des VNB-EPDMs ist deutlich reaktiver und führt auch bei hohen Peroxid-Konzentrationen zu einer guten Alterungsstabilität.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der Restperoxidgehalt bei den verwendeten EPDM-Typen einen Einfluss auf die thermisch-oxidative Beständigkeit der Elastomere hat. Der Grund dafür liegt darin, dass mit einem niedrigen Anteil an Restperoxidgehalt die Konzentration der Peroxidradikale verringert ist und somit weniger aktives Peroxid vorliegt, welches die ebenso radikalisch ablaufende Alterung initiieren kann. Weiterhin zeigt sich aber auch, dass die Dien-Komponente einen starken Einfluss auf die Vernetzungsdichte, die Vulkanisationszeit und auf den Restperoxidgehalt ausübt. Daher ist bei EPM die Peroxid-Konzentration sehr entscheidend, da der Restperoxidgehalt nur durch Kombinationsreaktionen beeinflusst wird. Somit ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme der Vulkanisationszeiten und eine Zunahme des Restperoxidgehaltes mit steigender Peroxid-Konzentration.

Abbildung 4-79 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von EPDM 1-Vulkanisaten mit unterschiedlichen DCP-Konzentrationen in ungealtertem Zustand sowie nach einer 70 Stunden Lagerung bei 130°C.

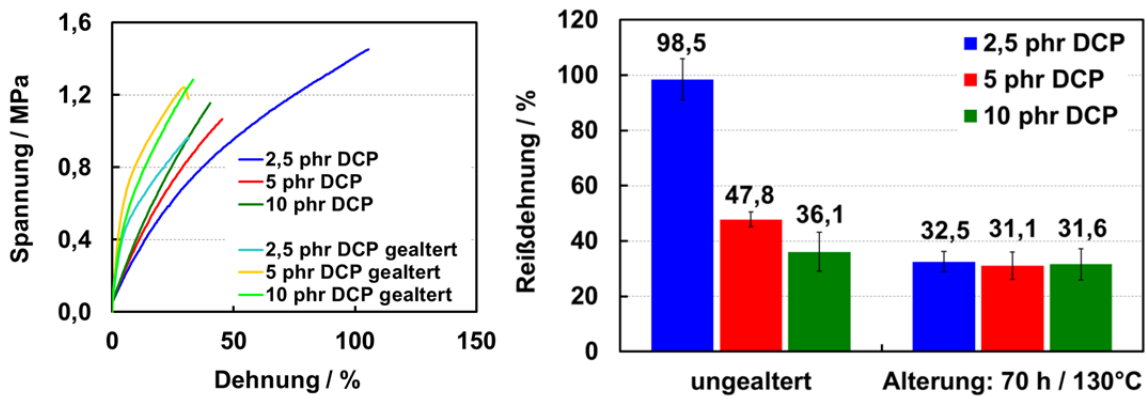


Abbildung 4-79: Ergebnisse der ungealterten und gealterten DCP-Proben in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration (EPDM 1, t_{90}) - links: Spannungs-Dehnungs-Kurven, rechts: Reißdehnung

Proben, in denen nur Peroxid vorliegt, weisen nach 70 Stunden und 130°C eine starke Klebrigkeit auf. Es wird deutlich, dass bei allen Peroxid-Konzentrationen eine Abnahme der Reißdehnung des Materials auftritt. Gründe hierfür liegen in einer Nachvernetzung des Materials, da die Alterungstemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Peroxids liegt. Für die Klebrigkeit ist ein Polymerabbau in dünnen Schichten an der Oberfläche in Gegenwart des Luftsauerstoffes verantwortlich.

Der Vergleich bei einer Peroxid-Konzentration von 5 phr DCP bei gleicher Vernetzungszeit (t_{90}) und in Abhängigkeit der Alterungstemperatur (Abbildung 4-80) zeigt bei Temperaturen von 80°C und 100°C einen Anstieg der Reißdehnungswerte, jedoch keinen Unterschied im Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven im Vergleich zum ungealterten Material. Bei einer Temperatur von 130°C nehmen die physikalischen Werte deutlich ab. Die Temperatur von 150°C führt zu einer vollständigen Degradation des Materials.

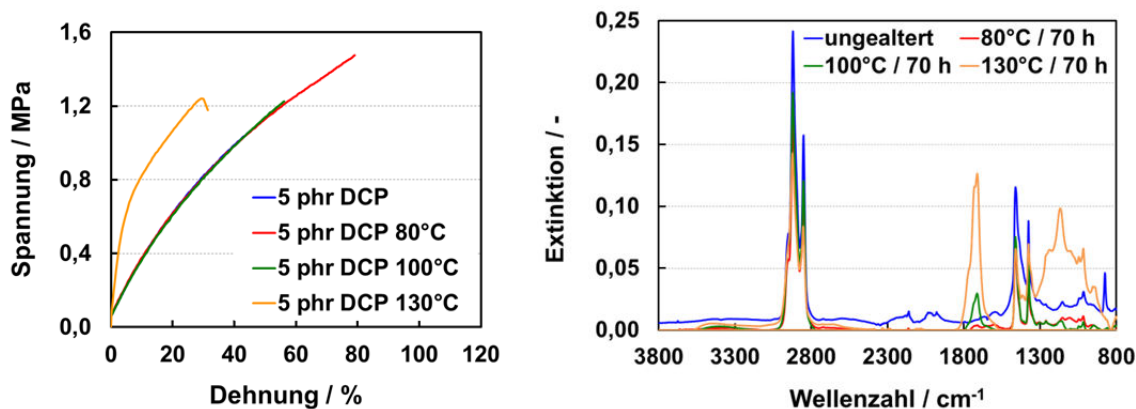


Abbildung 4-80: Ungealterte und gealterte EPDM 1-Vulkanisate mit DCP (t_{90}) in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur - *links*: Spannungs-Dehnungs-Kurven, *rechts*: ATR-FT-IR Spektren

Die IR-Spektren weisen erst ab einer Temperatur von 100°C auf eine Oxidation hin. Für die Materialveränderungen sind unterhalb von 100°C im IR-Spektrum nicht detektierbare radikalisch verlaufende Nachvernetzungsreaktionen oder Polymerspaltungsreaktionen (Bildung oder Spaltung von C-C Bindungen) verantwortlich.

4.9 Alterungsverhalten in Abhängigkeit von Coaktivatoren

4.9.1 Einfluss der Coaktivator-Struktur

Der Einfluss und die Reaktion von Coaktivatoren in Abhängigkeit der Struktur und in Kombination mit verschiedenen EP(D)M-Typen auf das Alterungsverhalten sind im Folgenden zu erklären.

Ein Austausch von Peroxid-Anteilen durch Coaktivatoren (TAIC, XP) zeigt anhand der Ergebnisse der Chemilumineszenz einen Trend zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit. In Abbildung 4-81 sind diese Ergebnisse dargestellt. Es wurde, wie schon in Kapitel 4.1.7 für EPDM 1 und DCP beschrieben, der Vergleich der Alterungseigenschaften unter Variation des Peroxid/Coaktivator-Verhältnisses durchgeführt

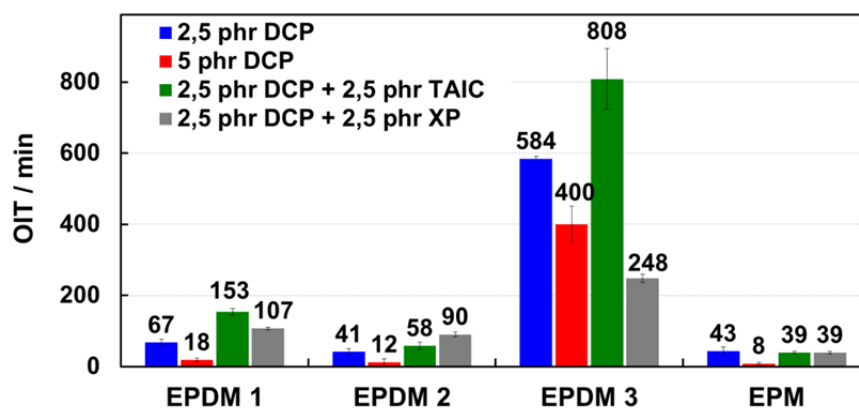


Abbildung 4-81: OIT-Werte der EPDM-DCP-Vulkanisate in Abhängigkeit des EPDM-Typs unter Verwendung von Coaktivatoren

Die Ergebnisse zeigen, dass die OIT-Werte und somit die Alterungsbeständigkeit durch die Kombination von Peroxid und Coaktivator zunimmt. Die Gründe für die bessere Alterungsbeständigkeit mit TAIC können auf den geänderten Mechanismus der Vernetzungsreaktion zurückgeführt werden. Das TAIC wird bei der Vernetzungsreaktion mit in das Netzwerk eingebaut, was zu einer Reduzierung der gegenüber dem radikalischen Angriff sensiblen Protonen an der Polymerkette führt. Weiterhin wird durch die hohe Funktionalität eine gute Vernetzungsdichte bei gleichzeitig reduziertem Restperoxidgehalt erreicht. XP führt, mit Ausnahme von EPDM 3 (VNB), ebenfalls zu höheren OIT-Werten. Somit wird auch dies an der Vernetzungsreaktion beteiligt und verbessert die Alterungsbeständigkeit in ähnlicher Art und Weise gegenüber den Vulkanisaten ohne Coaktivator. Daher ist nicht nur der Einfluss des Restperoxidgehaltes entscheidend für die Alterungsbeständigkeit von Vulkanisaten, sondern auch die Struktur des gebildeten Netzwerkes.

Die folgenden Tabellen zeigen die Zusammenhänge zwischen der Vulkanisationszeit, dem Restperoxidgehalt und dem OIT-Wert für Systeme mit und ohne Coaktivator am Beispiel der Systeme EPDM 1 (Tabelle 4-31) und EPM (Tabelle 4-32) mit DCP.

Tabelle 4-31: Vulkanisationszeit, RPG und OIT-Werte von EPDM 1-Vulkanisaten unter Verwendung von Coaktivatoren (t_{90})

	Vulkanisationszeit / min	RPG / %	OIT / min
2,5 phr DCP	8,3	8,7 ± 0,0006	67 ± 10
5 phr DCP	7,3	10,0 ± 0,0032	18 ± 2
2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC	7,5	8,6 ± 0,0001	153 ± 7
2,5 phr DCP + 2,5 phr XP	8,3	9,6 ± 0,0004	107 ± 7

Der Vergleich zwischen den Vulkanisationszeiten (t_{90} -Zeiten), dem Restperoxidgehalt und den OIT-Werten ergibt, dass die t_{90} -Zeiten durch die Reduzierung der Peroxid-Konzentration kürzer werden, aber durch die Zugabe von TAIC wieder etwas erhöht werden. Der Einsatz von XP wirkt sich nicht auf die Vernetzungsgeschwindigkeit aus. Die Restperoxidgehalte der Vulkanisate gleicher DCP-Konzentration mit und ohne TAIC zeigen vergleichbare Werte. Das Vulkanisat mit 5 phr DCP und auch das XP-haltige Vulkanisat zeigen einen deutlich höheren Restperoxidgehalt.

Beim Vergleich zwischen dem Material von 2,5 phr DCP und dem System von 2,5 phr DCP + 2,5 phr XP kann gezeigt werden, dass bei gleicher Peroxid-Ausgangskonzentration (2,5 phr DCP), gleicher Vulkanisationszeit (8,3 min) der Restperoxidgehalt mit XP zwar höher ist, jedoch die OIT-Werte ebenfalls höher sind und somit die Alterungsstabilität durch den Einsatz von XP verbessert wird. Die gleiche Betrachtung mit TAIC führt zu einer reduzierten Vulkanisationszeit (7,5 min), einem annähernd identischen Restperoxidgehalt, aber zu einer deutlich verbesserten Alterungsbeständigkeit. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die Reaktionsmechanismen von TAIC, welches in das Netzwerkeingebaut wird und vom Organosiloxan unterscheiden, da die Restperoxidgehalte durch den Einsatz von XP erhöht sind und somit weniger Peroxid reagiert hat. Ein Vergleich der Vernetzungsdichten (vergl. Abbildung 4-16) zeigt, dass diese beim System mit XP gegenüber der

Referenz ohne XP leicht erhöht sind. Somit führt der Einsatz von XP bei einem geringeren Peroxidverbrauch zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichten und zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit. TAIC hingegen erhöht die Vernetzungsgeschwindigkeit und führt zu einem deutlichen Anstieg der Vernetzungsdichte sowie zu einer deutlichen Verbesserung der Alterungsbeständigkeit.

Tabelle 4-32: Vulkanisationszeit, RPG und OIT-Werte von EPM-Vulkanisaten unter Verwendung von Coaktivatoren (t_{90})

	Vulkanisationszeit / min	RPG / %	OIT / min
2,5 phr DCP	7,7	11,4 ± 0,0001	43 ± 11
5 phr DCP	6,3	13,3 ± 0,0002	8 ± 4
2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC	4,5	24,0 ± 0,0004	39 ± 4
2,5 phr DCP + 2,5 phr XP	7,1	15,7 ± 0,0004	39 ± 3

Die OIT-Werte der Coaktivator-Vulkanisate sind vergleichbar niedrig zu den Referenzen ohne Coaktivator. Auch durch den Einsatz von Coaktivatoren wie TAIC, die in das Netzwerk eingebaut werden, kann kein stabileres Netzwerk, das die Grundlage einer guten thermisch-oxidativen Alterungsstabilität darstellt, als bei Coaktivator-freien Vulkanisaten ausgebildet werden. Die gleichen Ergebnisse zeigen sich bei der Untersuchung der bifunktionellen Peroxide DIPP und DHBP. Die OIT-Werte der bifunktionellen Peroxide sind am Beispiel von EPDM 1 und EPDM 3 im Anhang (Kapitel 8) in Tabelle 8-6 und Tabelle 8-7 dargestellt.

In Kapitel 4.3.3 wurden die Restperoxidgehalte der Vulkanisate mit TAIC und XP auch für unterschiedliche Vulkanisationszeiten ermittelt. Diese wurden auch auf ihre Alterungsbeständigkeit mittels Chemilumineszenzmessungen untersucht. Es zeigt sich die deutliche Zunahme des OIT-Wertes bzw. der Alterungsbeständigkeit mit zunehmender Vernetzungszeit bzw. abnehmendem Restperoxidgehalt. Ebenso ist aus Abbildung 4-82 der deutliche Sprung bei geringer Änderung der Vulkanisationszeit, wie auch bei der Bestimmung des Restperoxidgehaltes in den OIT-Werten zwischen t_{85} und t_{90} zu erkennen (bei 5 phr DCP erst zwischen t_{95} und t_{100}).

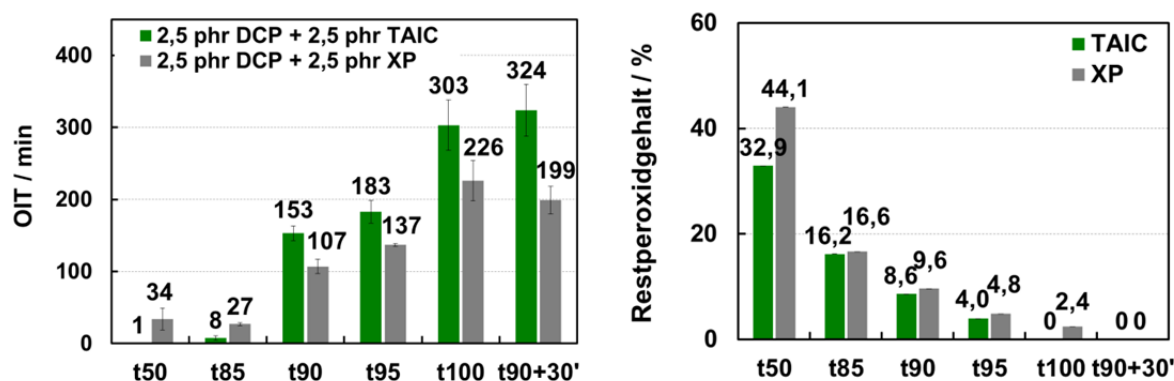


Abbildung 4-82: links: OIT-Werte, rechts: Restperoxidgehalte der Vulkanisate mit Coaktivator in Abhängigkeit der Vernetzungszeit (EPDM 1 mit DCP)

Eine deutliche Erhöhung der Peroxid-Konzentration bei gleichbleibender Coaktivator-Konzentration führt zu einer Abnahme der OIT-Werte, ähnlich wie bei Systemen ohne Coaktivator. Das Peroxid ist daher dominierend. Somit überwiegt bei hohen Peroxid-Konzentrationen der Einfluss der Peroxid-Komponente und der Coaktivator hat keinen Einfluss mehr auf die Alterungsbeständigkeit des Materials (Abbildung 4-83).

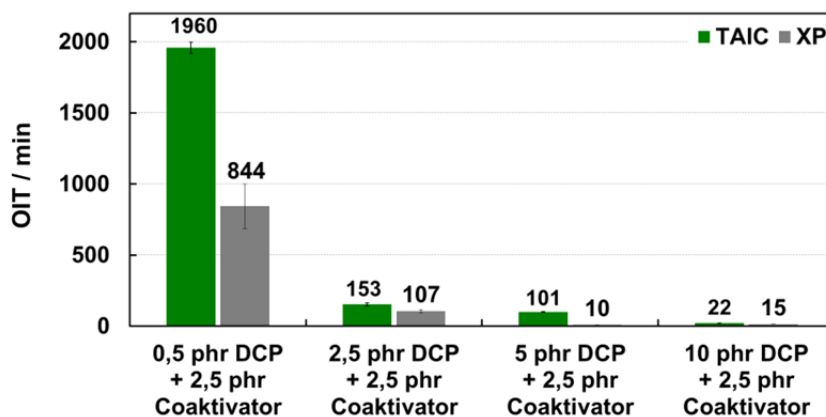


Abbildung 4-83: OIT-Werte der EPDM 1-Vulkanisate in Abhängigkeit vom Peroxid/Coaktivator-Verhältnis

Wird der Peroxid-Anteil weiter reduziert und dieser Anteil durch einen Coaktivator ersetzt, ergeben sich längere Vulkanisationszeiten und geringere Restperoxidgehalte. Die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit ist bei XP stark vorhanden, wohingegen die höhere TAIC-Konzentration keinen weiteren Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit unter den genannten Bedingungen aufweist (Abbildung 4-84).

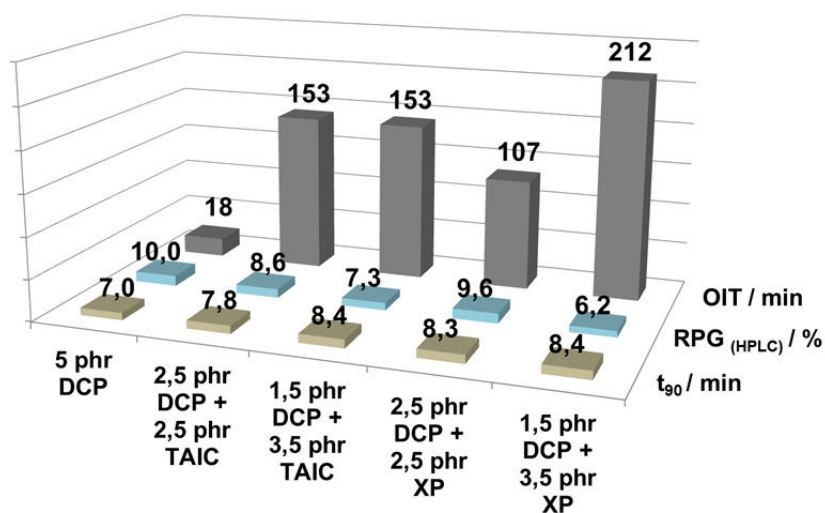


Abbildung 4-84: t₉₀-Zeit, Restperoxidgehalt (HPLC) und Alterungsbeständigkeit (CL) in Abhängigkeit des Peroxid/Coaktivator-Verhältnisses (EPDM 1)

Wie bereits in Abbildung 4-27 dargestellt wurde, zeigt der Einsatz eines Coaktivators eine deutliche Verbesserung der Reißdehnung an ungealterten Proben, was auf die geänderte Netzknotenstruktur zurückgeführt werden kann.

Analog wurde die Reißdehnung an gealterten Proben untersucht. In Abbildung 4-85 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der EPDM 1-Vulkanisate mit einer Konzentrationen von 5 phr DCP und 5 phr Coaktivator dargestellt. Ab einer Temperatur von 130°C nimmt die Reißdehnung ab und bei 170°C (70 Stunden) tritt eine starke Versprödung des Materials auf. Die Spannungs-Dehnungs-Werte sind aufgrund der hohen Versprödung bei 170°C nicht mehr messbar, daher liegen diese Kurven nicht vor. Die Oxidation ist jedoch anhand des IR-Spektrums deutlich zu erkennen. Die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit bei der Verwendung von TAIC lässt sich über den allgemeinen Reaktionsmechanismus für TAIC bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion und die damit verbundene Bildung von TAIC-Clustern erklären (vergl Kapitel 3.6) [92].

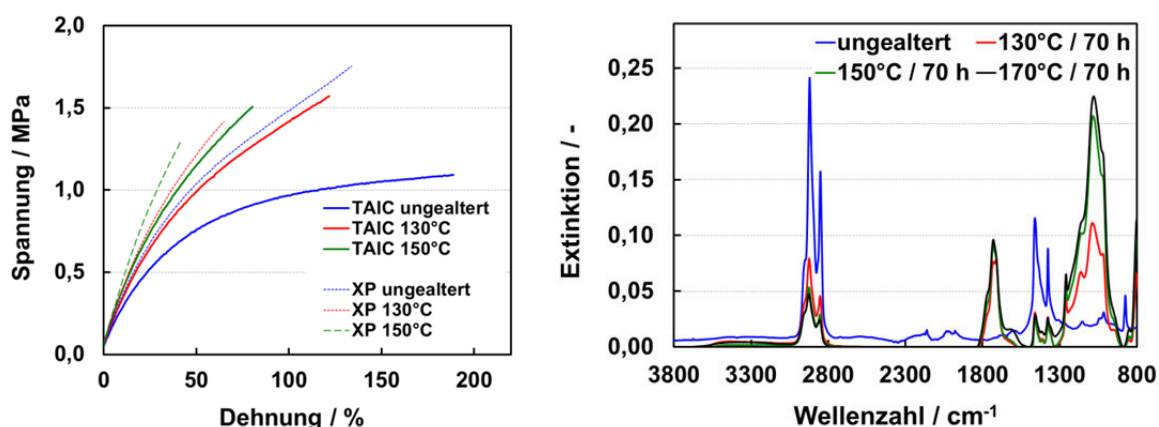


Abbildung 4-85: Ungealterte und gealterte EPDM 1-Vulkanisate mit Coaktivator (5 phr DCP + 5 phr TAIC/XP, t_{90}) in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur – links: Spannungs-Dehnungs-Kurven, rechts: ATR-FT-IR Spektren des XP-Systems

Es wurde anschließend systematisch der Einfluss von Coaktivatoren in Compounds auf die Alterungsbeständigkeit untersucht. Dazu erfolgte ein Vergleich zwischen Vulkanisaten aus EPDM 1 mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC / XP sowie EPDM 1 mit nur 5 phr DCP. Die Ergebnisse für die Alterungstemperatur von 100°C sind exemplarisch in den folgenden Abbildungen dargestellt.

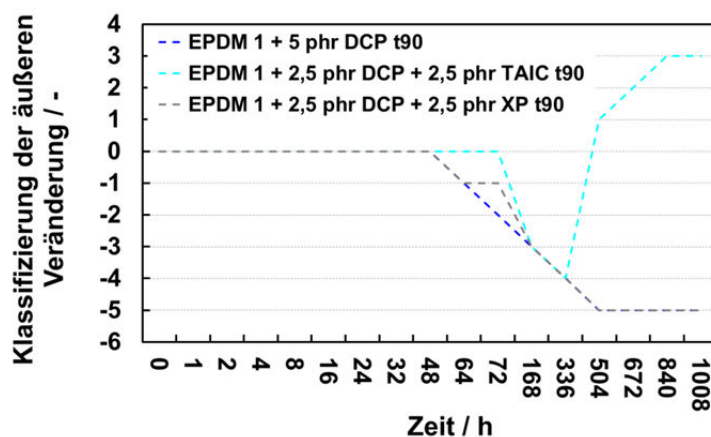


Abbildung 4-86: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei T= 100°C

Abbildung 4-86 zeigt die Klassifizierung der optischen Veränderungen des Materials. Im Vergleich mit Abbildung 4-87 werden die guten Korrelationen zwischen dem Beginn der Klebrigkeit des Materials mit TAIC und dem nach 168 Stunden leichten bzw. nach 336 Stunden sehr deutlichen Anstieg der Bandenverhältnisse sowie der Reißdehnung deutlich. Bis zu diesem Zeitpunkt weist das Vulkanisat mit dem Coaktivator TAIC in diesem Vergleich die signifikant beste Alterungsbeständigkeit auf.

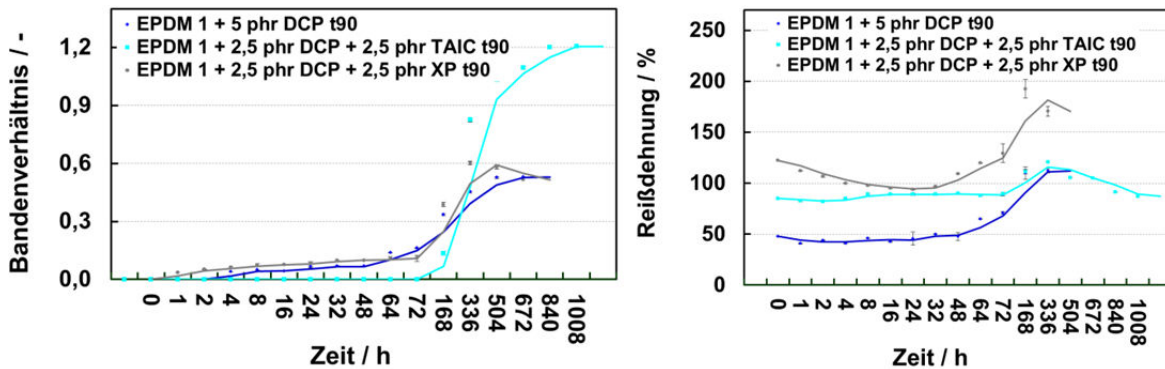


Abbildung 4-87: links: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – rechts: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei $T=100^\circ C$

Das TAIC durchläuft bei allen vier Alterungstemperaturen zuerst den Reaktionsmechanismus der Kettenspaltung, gefolgt von der Nachvernetzungsreaktion (Versprödung des Materials). Der Prozess der Kettenspaltung und damit die Klebrigkeit nehmen mit zunehmender Alterungstemperatur ab, basierend auf einem schnelleren Anstieg der Werte für die optische Veränderung. Bei einer Temperatur von $100^\circ C$ zeigt das Material erst eine leichte, gefolgt von einer zunehmenden Klebrigkeit, die wiederum zu einer leichten Versprödung des Materials führt. Es dauert bis zu 840 Stunden bis die vollständige Versprödung des Materials vorliegt. Im Vergleich dazu weist das Material bei einer Temperatur von $150^\circ C$ zu Beginn lediglich eine sehr leichte Klebrigkeit auf, die schon nach 16 Stunden in der Versprödung des Materials endet (Abbildung 4-88).

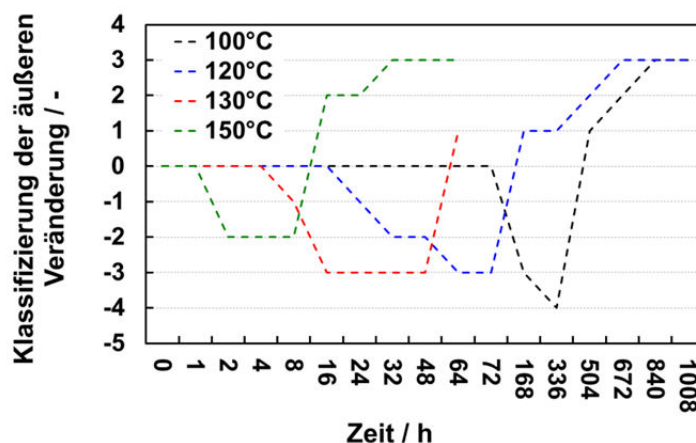


Abbildung 4-88: Klassifizierung der äußeren Veränderung des Vulkanisats mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC in EPDM 1 (t_{90}) bei $T=100^\circ C - 150^\circ C$

Die Bandenverhältnisse korrelieren gut mit den Ergebnissen der OIT-Werte. Der Einsatz von TAIC führt zu einer deutlichen Verbesserung der Alterungsstabilität. So liegt nach einer Alterung von 64 Stunden bei 100°C noch keine Oxidation vor. Bei 120°C weist die TAIC-Probe das höchste Bandenverhältnis auf, resultierend aus der Versprödung des Materials, wohingegen die anderen beiden Materialien eine starke Klebrigkeit und somit eine geringere Oxidation aufweisen.

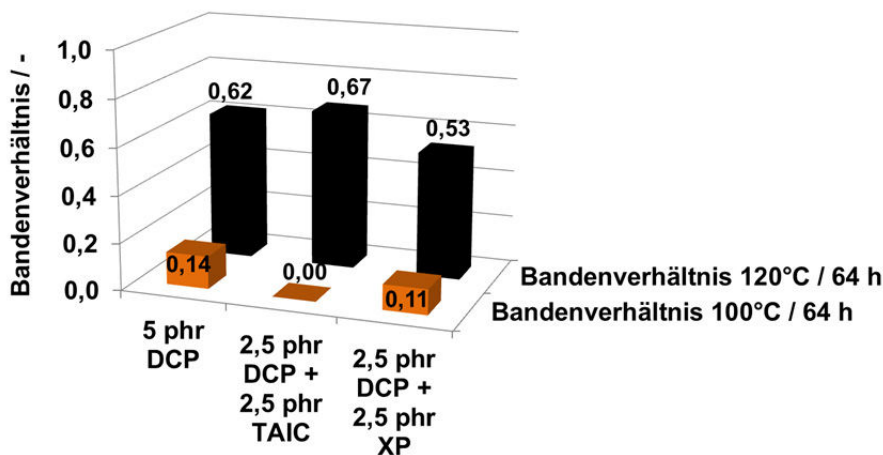


Abbildung 4-89: Vergleich der Alterungsbeständigkeit (Bandenverhältnis C=O/CH₂ aus IR-Spektrum) in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs (EPDM 1)

Das XP-haltige Material ist zwar weniger alterungsbeständig (Anstieg nach ca. 32 Stunden / 100°C) als das System mit TAIC, jedoch verhält sich das Material noch deutlich besser als das Vulkanisat mit 5 phr DCP ohne Coaktivator. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch bei den Alterungstemperaturen von 120°C - 150°C wider (vergl. Kapitel 8 in den Abbildung 8-21 bis Abbildung 8-26). Die Bandenverhältnisse verschieben sich auch hier mit steigender Alterungstemperatur zu einem früheren Beginn der Oxidation.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass der Einsatz von Coaktivatoren einen positiven Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit sowie auf die physikalischen Eigenschaften hat.

4.9.2 Einsatz von TAIC unter Variation des EPDM-Typs

Nachdem anhand der vorherigen Ergebnisse sowohl die gute Alterungsstabilität des VNB-EPDM (vergl. Abbildung 4-68 ff.) als auch eine signifikante Verbesserung durch den Einsatz von TAIC (vergl. Abbildung 4-86 ff.) gezeigt werden konnte, wurden im nächsten Schritt die OIT-Werte der EP(D)M-Typen mit jeweils 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC bestimmt und in Tabelle 4-33 verglichen. Die entsprechenden t_{90} -Zeiten sind in Kapitel 8 in Tabelle 8-8 angegeben.

Der Einsatz von TAIC führt in allen EPDM-Vulkanisaten, vor allem aber in EPDM 1 und EPDM 4 zu einer deutlichen Verbesserung der Alterungsbeständigkeit. EPDM 3 (VNB-EPDM) zeigt unter Anwendung von TAIC einerseits die beste Alterungsbeständigkeit, andererseits einen hohen Restperoxidgehalt (vergl. Tabelle 4-14). Für das Vulkanisat von EPM und TAIC bestätigt sich wieder die schlechte Alterungsbeständigkeit des EPM.

Tabelle 4-33: Vergleich der OIT-Werte in Abhängigkeit des EPDM-Typs

EPDM-Typ	2,5 phr DCP	5 phr DCP	2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC
	OIT / min	OIT / min	OIT / min
EPDM 1	67 ± 10	18 ± 5	153 ± 7
EPDM 2	41 ± 12	12 ± 10	58 ± 10
EPDM 3	584 ± 8	400 ± 50	808 ± 86
EPDM 4	15 ± 7	22 ± 3	66 ± 1
EPM	43 ± 11	8 ± 4	39 ± 4

Die systematischen Untersuchungen des Alterungsverhaltens wurden mit den Vulkanisaten von 5 phr DCP und EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 durchgeführt, da EPDM 1 und EPDM 3 für den Vergleich der Art der Dien-Komponente dienen und mittels EPDM 1 und EPDM 2 der Einfluss des Ethylen- bzw. Propylen-Gehaltes untersucht werden konnte.

Die folgenden Abbildungen zeigen die optischen Veränderungen der Vulkanisate mit Co-aktivator. Die dargestellten Alterungen erfolgten bei einer Temperatur von 120°C im Zeitraum von 3 - 42 Tagen. Auch anhand dieser Abbildungen werden die Reaktionsmechanismen der thermisch-oxidativen Alterung nochmals verdeutlicht.



Abbildung 4-90: Veränderung der Materialien mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC: (1) EPDM 1, (2) EPDM 2, (3) EPDM 3 bei einer Alterungstemperatur von 120°C in Abhängigkeit der Alterungszeit (je Bild von links nach rechts: 3, 7, 14, 21, 28, 35 und 42 Tage)

Abbildung 4-91 zeigt, dass bei einer Temperatur von 100°C erst nach 672 Stunden eine optische Veränderung des VNB-EPDM (EPDM 3) erkennbar ist.

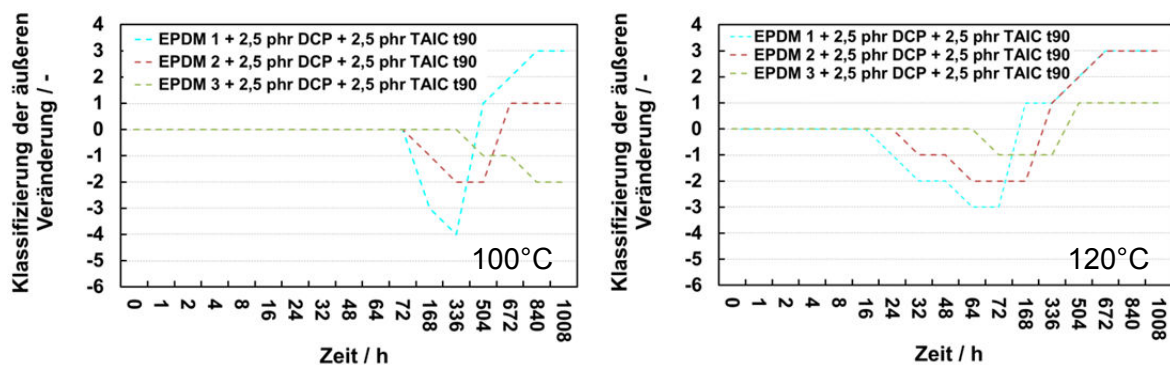


Abbildung 4-91: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC (t_{90}) bei $T = 100^\circ\text{C}$ und 120°C

Auch Abbildung 4-92 zeigt, das stabilste Material VNB-EPDM (EPDM 3) mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC ist, da auch hier erst nach 672 Stunden eine Veränderung erkennbar ist. Ab diesem Zeitpunkt steigt das Bandenverhältnis, wie auch die Reißdehnung deutlich an.

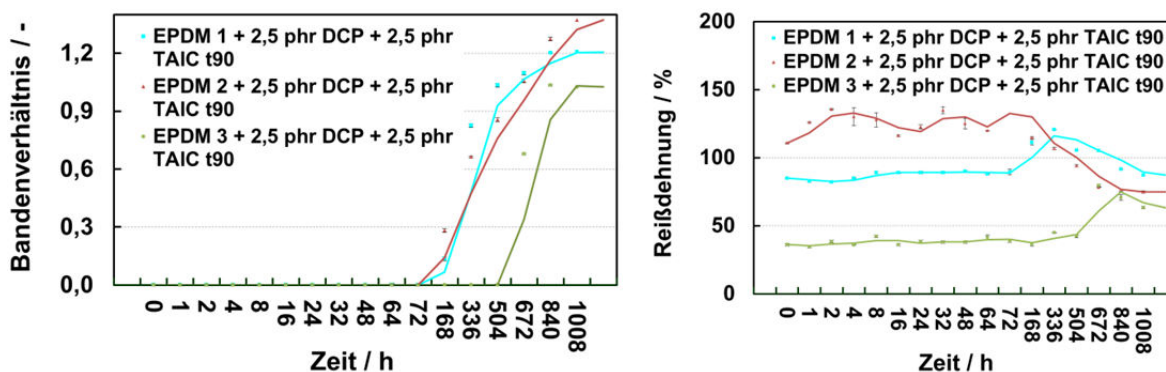


Abbildung 4-92: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate (t_{90}) mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC in EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 bei $T=100^\circ C$

Die Unterscheidung zwischen EPDM 1 und EPDM 2 ist auch hier nicht eindeutig. Bei $100^\circ C$ beginnt die Oxidation beider ENB-Typen nach 72 Stunden. Die Alterungstemperaturen von $120^\circ C$, $130^\circ C$ und $150^\circ C$ zeigen eine leicht vorzeitig beginnende Alterung des EPDM 1 (Abbildung 4-91 sowie Abbildung 8-27). Dies bestätigt die Ergebnisse aus dem Vergleich von EPDM 1 und EPDM 2 ohne Coaktivator, denn auch dort war die Alterungsstabilität des EPDM 1 leicht geringer als die des EPDM 2 (vergl. Kapitel 4.7.1). Auch hier zeigt sich wieder, dass EPDM 2 zuerst eine Klebrigkeit des Materials aufweist und in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur eine starke Versprödung des Materials auftritt. Dies ist hingegen bei EPDM 1 nicht zu beobachten. Hier tritt eine starke Klebrigkeit des Materials auf, die bei reinen Peroxid-Proben in Folge von Kettenspaltungsreaktionen zur vollständigen Degradation des Materials führt. Bei Peroxid-Coaktivator-Proben von EPDM 1 tritt eine leichte Versprödung des Materials auf, diese ist bei EPDM 2 deutlich ausgeprägter. EPDM 3 weist in dem System mit Coaktivator wie auch in den rein peroxidisch vernetzten Materialien die deutlich beste Alterungsstabilität und keine Degradation auf. Stattdessen ist nur eine leichte Klebrigkeit sowie mit fortschreitender Alterung eine leichte Versprödung erkennbar. Die Ergebnisse der Alterungstemperaturen von $120^\circ C$ - $150^\circ C$ ergaben den gleichen Trend, daher sind sie im Anhang in Kapitel 8 in den Abbildung 8-27 bis Abbildung 8-30 dargestellt.

Die Erklärung für das Auftreten der Klebrigkeit bei niedrigen Temperaturen ($100^\circ C$) und der Tendenz zur Versprödung des Materials liegt darin, dass die Oxidationsreaktion aufgrund der höheren Temperatur im Vergleich zur Sauerstoffdiffusion deutlich schneller wird. Die einsetzende Nachvernetzung schützt das Innere des Materials. Eine höhere Vernetzungsdichte reduziert weiterhin die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff (DLO-Effekt), wodurch eine Degradation vermieden wird. Abbildung 4-93 zeigt diesen DLO-Effekt deutlich, da in diesem Zusammenhang exemplarisch für das System von EPDM 3 (VNB) mit 5

phr DCP¹⁴ die Bandenverhältnisse der Außen- und Innenseite der gealterten Proben bei Temperaturen von 100°C - 150°C bestimmt wurden. Das Bandenverhältnis und somit die Oxidation steigt an der Außenseite der Probe mit zunehmender Alterungstemperatur deutlich schneller an als im Probeninneren.

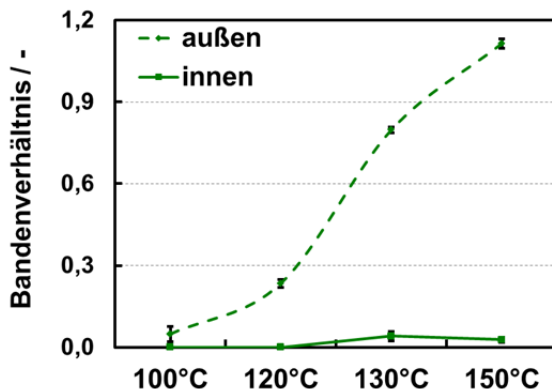


Abbildung 4-93: Vergleich der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) im Probeninneren und an der Oberfläche von VNB-EPDM mit 5 phr DCP (t₉₀), Alterungsdauer: 48 h

Ebenso zeigt ein Vergleich der Bandenverhältnisse des Probeninneren von Vulkanisaten mit TAIC bei verschiedenen Alterungstemperaturen deutliche Unterschiede. Die Sauerstoffdiffusion wird mit zunehmender Temperatur unterdrückt. Dieses Phänomen wird in Abbildung 4-94 verdeutlicht. Dort sind die Bandenverhältnisse des Probeninneren für die Systeme mit Coaktivatoren nach 48 Stunden bei unterschiedlichen Alterungstemperaturen dargestellt.

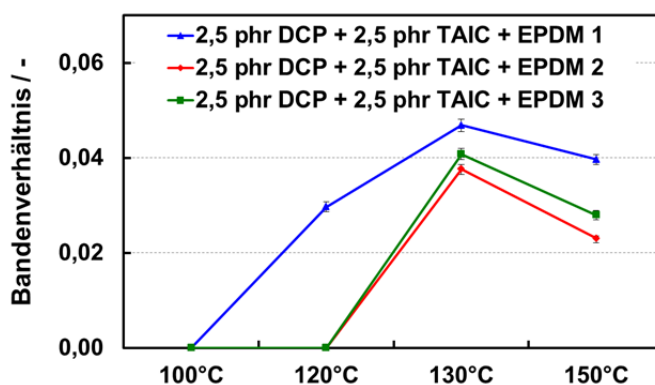


Abbildung 4-94: Vergleich der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) des Probeninneren der Materialien aus 2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC (t₉₀) in EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 nach einer Alterungsdauer von 48 h

Die Verknüpfungen der vorherigen Ergebnissen mit den Daten aus Abbildung 4-94 zeigen, dass das System von DCP und TAIC in EPDM 1 schon bei 120°C eine Klebrigkeit sowie eine deutliche Oxidation im Inneren der Probe verursacht durch die Sauerstoffdiffusion

¹⁴ Es wurde das System ohne Coaktivator verwendet, da die Auswertung der IR-Spektren dann eindeutiger ist und Querreaktionen ausgeschlossen werden können.

aufweist. Bei 130°C ist die Klebrigkeit sowie die Oxidation im Inneren der Probe weiter angestiegen, wohingegen bei einer Temperatur von 150°C eine Versprödung des äußeren Materials und somit eine geringere Oxidation im Inneren der Probe vorliegt.

Das System von DCP und TAIC in EPDM 2 weist basierend auf den Ergebnissen der Reißdehnung den höchsten Grad der Versprödung bei 130°C und 150°C auf (vergl. Abbildung 8-29 und Abbildung 8-30) auf. Die Oxidation im Inneren der Probe ist bei 150°C geringer als bei 130°C. Mit zunehmender Temperatur bildet sich schneller die äußere Schutzschicht, die Sauerstoffdiffusion ins Innere der Probe und die daraus resultierende Oxidation wird verhindert. Die Versprödung des Materials ist bei höheren Temperaturen schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit.

Das Vulkanisat aus DCP und TAIC in EPDM 3 weist bei 130°C und 150°C eine geringere Versprödung als das vergleichbare System von EPDM 2 auf. In guter Korrelation dazu steht, dass die Oxidation im Inneren der Probe von EPDM 3 höher ist. Für alle drei Materialien gilt, dass bei 150°C die Versprödung schneller auftritt und es zur Ausbildung der Schutzschicht kommt. Aufgrund des DLO-Effekts kann daher kein Sauerstoff mehr in die Probe diffundieren und das Material oxidiert im Inneren der Probe weniger bzw. langsamer als bei niedrigeren Temperaturen.

4.10 Alterungsverhalten in Abhängigkeit des Alterungsschutzmittels

4.10.1 Einfluss bei Verwendung des Alterungsschutzmittels TMQ

Zusätzlich zu den vorherigen Untersuchungen soll der Einsatz eines Alterungsschutzmittels auf die thermisch-oxidative Beständigkeit charakterisiert werden. Wie bereits erläutert, reduzieren viele Alterungsschutzmittel die Vernetzungsdichte bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion, da sie als Radikalfänger fungieren. In Kapitel 4.1.8 konnte gezeigt werden, dass die Anwendung von TMQ in den verwendeten Vulkanisate keinen signifikanten Einfluss auf die Vernetzungsdichte ausübt. Daher konnten diese Untersuchungen mit TMQ durchgeführt werden.

Ein Zusatz von TMQ als Alterungsschutzmittel führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Verlängerung der Alterungsbeständigkeit. Die CL-Messungen bei einer Temperatur von 130°C hätten einen sehr langen zeitlichen Aufwand bedeutet, daher wurden diese Vulkanisate bei Temperaturen von 140°C - 160°C vermessen. Die logarithmierten OIT-Werte wurden dann gegen die reziproke Temperatur (in Kelvin) aufgetragen und mittels Extrapolation die OIT-Werte für 130°C ermittelt (Abbildung 4-95 und Tabelle 4-34). Es wurden Materialien mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ in EPDM 1 mit den Vulkanisationszeiten t_{50} , t_{90} und t_{90+30} untersucht.

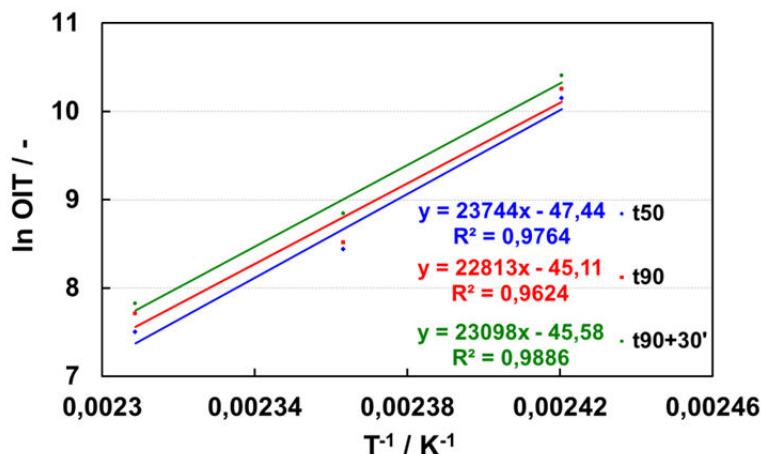


Abbildung 4-95: Extrapolation der ermittelten OIT-Werte der Vulkanisate mit TMQ (EPDM 1)

Die deutliche Verbesserung durch den Zusatz von TMQ wird anhand des Vergleichs der OIT-Werte von den Vulkanisaten ohne TMQ und der extrapolierten Werte für 130°C deutlich (vergl. Tabelle 4-34).

Tabelle 4-34: OIT-Werte der Vulkanisate ohne TMQ (5 phr DCP in EPDM 1 - 130°C) und mit 0,5 phr TMQ in EPDM 1 mit 5 phr DCP – 130°C: Werte über Extrapolation, 140°C - 160°C: Werte über CL-Messungen

Temperatur / °C	OIT / h - t ₅₀		OIT / h - t ₉₀		OIT / h - t _{90+30'}	
	mit TMQ	ohne TMQ	mit TMQ	ohne TMQ	mit TMQ	ohne TMQ
130	1452	0,18 ± 0,03	1565	0,30 ± 0,08	1645	4,10 ± 0,35
140	423 ± 27	-	472 ± 23	-	550 ± 14	-
150	77 ± 6	-	83 ± 10	-	116 ± 5	-
160	30 ± 7	-	37 ± 9	-	42 ± 4	-

Die OIT-Werte der Vulkanisate mit TMQ liegen oberhalb von 1400 Stunden, wohingegen die OIT-Werte der Vulkanisate ohne TMQ nur im Bereich einiger Stunden bzw. Minuten liegen.

Der Vergleich der Vulkanisationszeiten und der ermittelten Restperoxidgehalte zeigt keine signifikanten Unterschiede. Der Restperoxidgehalt im Vulkanisat mit TMQ ist etwas niedriger im Vergleich zum Vulkanisat ohne TMQ. Die Betrachtung der OIT-Werte¹⁵ zeigen jedoch eine sehr deutliche Verbesserung der Alterungsbeständigkeit basierend auf dem Einsatz von TMQ.

¹⁵ Die OIT-Werte mit TMQ stammen aus der Extrapolation.

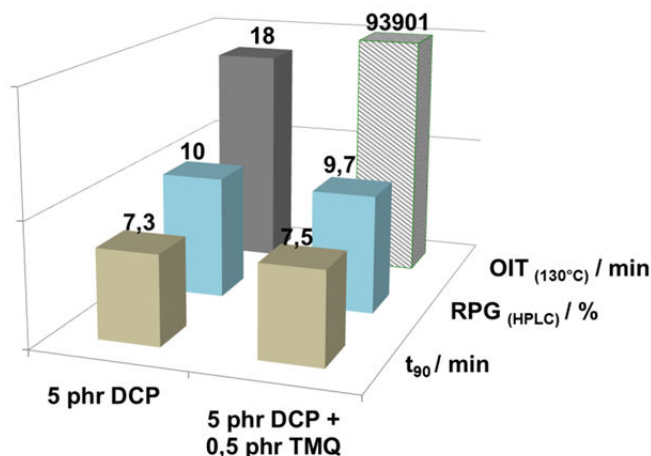


Abbildung 4-96: t_{90} -Zeit, Restperoxidgehalt (HPLC) und Alterungsbeständigkeit (CL) der Vulkanisate mit und ohne Alterungsschutzmittel (EPDM 1)

Exemplarisch für den Verlauf des Alterungsverhaltens sind in Abbildung 4-97 die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Systems EPDM 1 mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ (t_{90}) dargestellt.

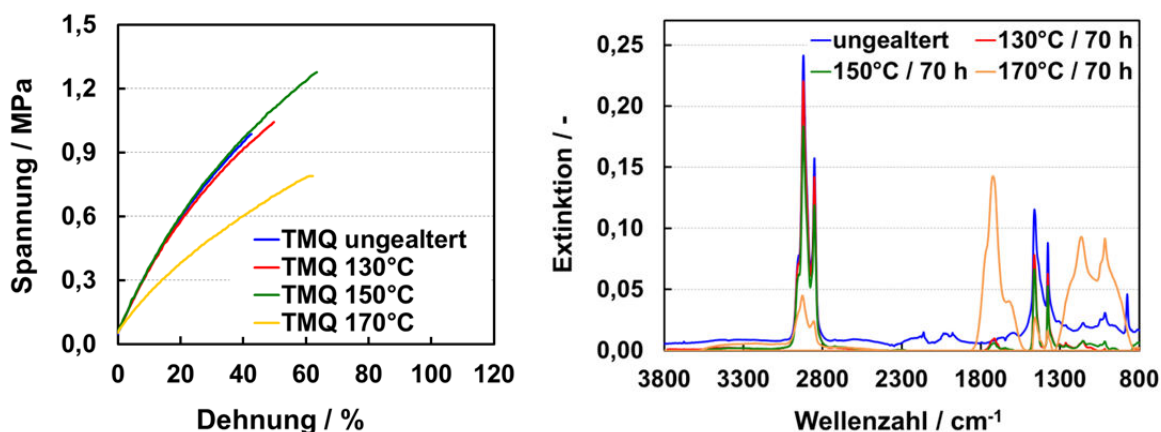


Abbildung 4-97: *links*: Spannungs-Dehnungs-Kurven, *rechts*: ATR-FT-IR-Spektren der gealterten und ungealterten TMQ-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur (EPDM 1, t_{90})

Es liegt eine leichte Erweichung des Materials vom ungealterten Zustand bis zum bei 150°C gealterten Zustand vor, die zu leicht steigenden Reißdehnungswerten führt. Ab 170°C nehmen die Zugfestigkeits- und Reißdehnungs-Werte ab, im IR-Spektrum ist die Carbonyl-Bande als Zeichen für die Oxidation deutlich sichtbar und die Versprödung des Materials tritt auf.

Abbildung 4-98 zeigt die optische Veränderung der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ. Darin ist die Braunfärbung und die damit verbundene sehr langsame Versprödung des Materials nach Alterungen im Zeitraum von 3 bis 42 Tagen bei 120°C zu erkennen.



Abbildung 4-98: Optische Veränderung der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ bei einer Alterungstemperatur von 120°C in Abhängigkeit der Alterungszeit (von links nach rechts: 3, 7, 14, 21, 28, 35 und 42 Tage)

Die zeitlichen Anfänge der Braunfärbungen sind in Tabelle 4-35 dargestellt. Es konnte keine Veränderung des Materials in Form einer Klebrigkeit festgestellt werden.

Tabelle 4-35: Äußere Veränderung der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ in Abhängigkeit der Alterungszeit und -temperatur

Alterungstemperatur	Leichte Braunfärbung	Braunfärbung
100°C	504 h	-
120°C	48 h	504 h
130°C	32 h	-
150°C	2 h	8 h

Mittels Abbildung 4-99 wird die farbliche Veränderung des Systems mit 0,5 phr TMQ in EPDM 1 bei den Alterungstemperaturen 100°C bis 150°C verdeutlicht. Bild (1) zeigt das unveränderte Material nach einer Alterungsdauer von einer Stunde. Anhand von Bild (2) wird die leichte Braunfärbung (130°C) sowie eine deutliche Braunfärbung (150°C) nach 32 Stunden deutlich. Nach einer Alterung von 48 Stunden (Bild (3)) weist zusätzlich die Probe der Temperatur 120°C eine leichte Braunfärbung auf.

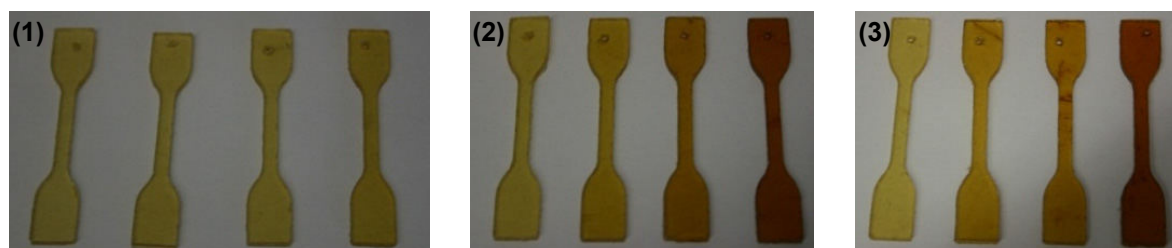


Abbildung 4-99: Optische Veränderung der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ – Alterungszeit: (1) 1 h, (2) 32 h, (3) 48 h; Alterungstemperaturen (je Bild von links nach rechts): 100°C - 120°C - 130°C - 150°C

Die Abbildung 4-100 zeigt die Veränderung der Bandenverhältnisse sowie der Reißdehnung für die vier Alterungstemperaturen. Anhand der Reißdehnung wird weiterhin die positive Wirkung des Alterungsschutzmittels auf die thermisch-oxidative Stabilität deutlich, da die Werte der Reißdehnung unabhängig von der Temperatur in einem Bereich von 40 - 64

% liegen und somit durch die Erhöhung der Temperatur keine signifikanten Änderungen zu erkennen sind.

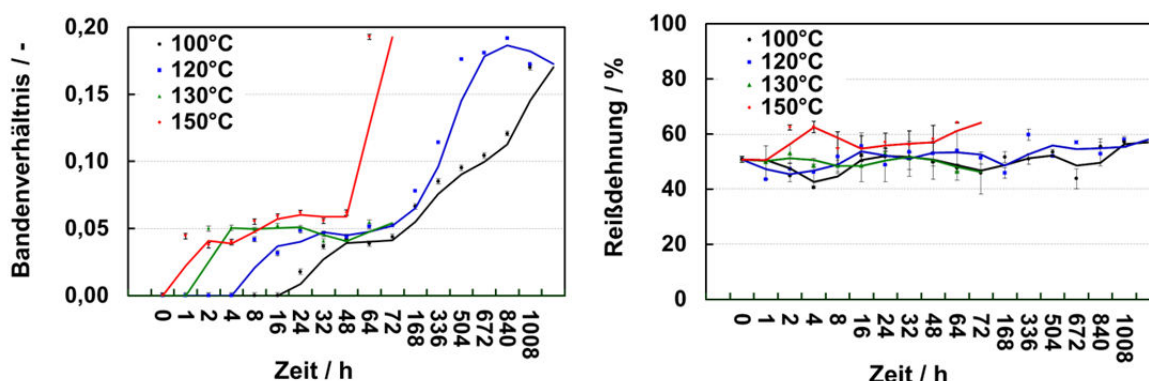


Abbildung 4-100: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP und 0,5 phr TMQ (t_{90}) bei T= 100°C - 150°C

Es ergibt sich zwar einerseits ein Anstieg der Bandenverhältnisse (C=O/CH₂), aber der Vergleich zur Referenz (gleiches System ohne TMQ) in Abbildung 4-101 zeigt, dass dies insgesamt jedoch auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau vorliegt. Unter Berücksichtigung des Messfehlers ergibt sich keine deutliche Änderung der Reißdehnungswerte in dem System mit TMQ.

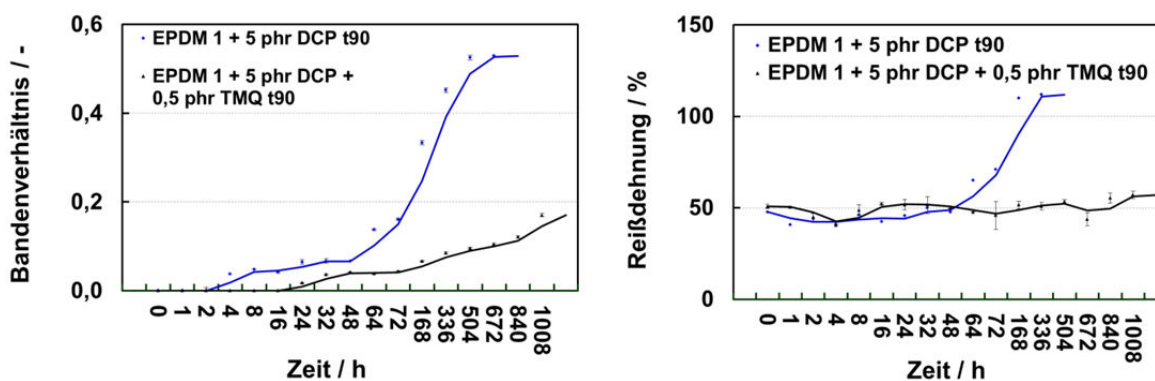


Abbildung 4-101: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP mit und ohne TMQ (t_{90}) bei T= 100°C

Der Vergleich zwischen dem System mit und ohne Alterungsschutzmittel (TMQ) bei den Temperaturen von 120°C bis 150°C findet sich in Kapitel 8 in den Abbildung 8-31 bis Abbildung 8-33.

Der Vergleich der OIT-Werte (Tabelle 4-34) sowie auch die Ergebnisse der Alterung unter Luft zeigen eine deutliche Verbesserung der Alterungsstabilität durch den Einsatz der geringen Menge TMQ. Die ermittelten Restperoxidgehalte der Systeme sind annähernd identisch (ohne TMQ: 10,0 %; mit TMQ: 9,7 %, vergl. Abbildung 4-48). Ebenso konnte in Kapitel 4.1.8 gezeigt werden, dass die Vernetzungsdichten des Systems mit Alterungsschutzmittel nur minimal unterhalb der Referenz ohne TMQ liegen. Somit hat weder der Restper-

oxidgehalt noch die Vernetzungsdichte sondern ausschließlich der Reaktionsmechanismus des TMQ in diesem Vergleich den größten Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit.

4.11 Indentormessungen

In diesem Kapitel soll die Änderung der Shore-Härte in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur mittels Indentormessungen näher untersucht sowie die Korrelation zu den Spannungs-Dehnungs-Kurven geprüft werden. Das System von 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC in EPDM 1 (t_{90}) durchläuft beim Alterungsprozess, wie in Abbildung 4-88 dargestellt wurde, verschiedene Materialveränderungen. Zu Beginn wird das Material leicht klebrig, worauf eine Versprödung des Materials folgt. Dieser Effekt konnte einerseits anhand einer optischen Darstellung und Klassifizierung sowie an den Ergebnissen der Reißdehnung gezeigt werden. Daher wurde an den gealterten Proben dieses Systems bei einer Alterungstemperatur von 120°C, da dort die Materialveränderungen am deutlichsten auftreten, Indentormessungen durchgeführt. Abbildung 4-102 zeigt die Reißdehnungs-Werte sowie die Ergebnisse der Messung der Eindringtiefe der Indentornadel als Funktion der Alterungszeit.

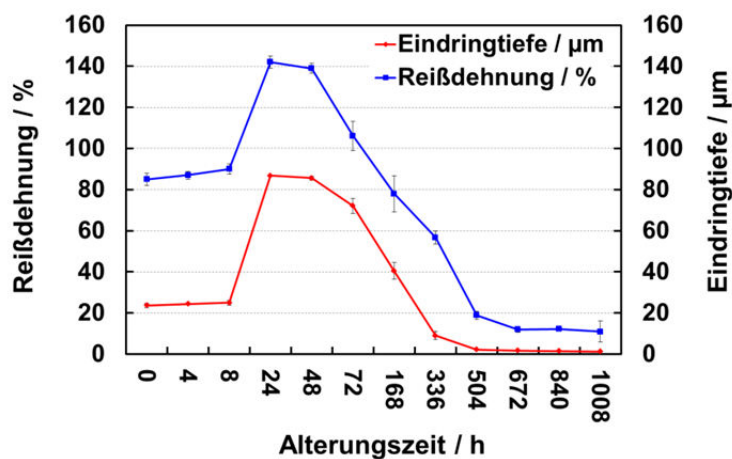


Abbildung 4-102: Vergleich der Reißdehnungs-Werte und der Eindringtiefe der Indentornadel der gealterten Proben von 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC in EPDM 1 (t_{90}) als Funktion der Alterungszeit bei $T=120^{\circ}\text{C}$

Es zeigt sich, dass mit Beginn der Klebrigkeit nach 8 Stunden die Reißdehnung und somit auch die Eindringtiefe zunehmen. Nach 48 Stunden ist der höchste Wert der Reißdehnung erreicht, dies korreliert gut mit dem höchsten Wert der Eindringtiefe. Ab diesem Zeitpunkt beginnt das Material zu verspröden. Dies zeigt sich sowohl in der Abnahme der Reißdehnungs-Werte als auch in der Abnahme der Eindringtiefe der Indentornadel. Daraus lässt sich ableiten, dass die Rissempfindlichkeit der Oberfläche maßgeblich über die Stabilität des Materials entscheidet. Die Weiterreißfestigkeit des EPDM ist nicht sehr hoch.

Weiterhin wurde die Eindringtiefe in das Vulkanisat von 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC in EPDM 1 (t_{90}) nach einer Alterungsdauer von 48 Stunden in Abhängigkeit der Alterungstemperatur gemessen und im Vergleich zu den Reißdehnungs-Werten in der folgenden Abbildung dargestellt.

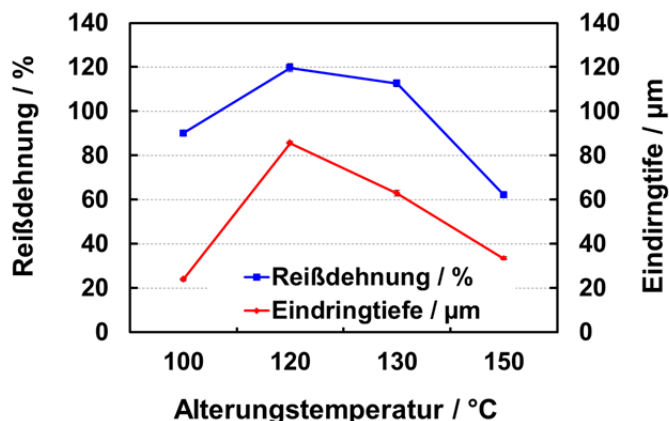


Abbildung 4-103: Vergleich der Reißdehnungs-Werte und der Eindringtiefe der Indentornadel der gealterten Proben von 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC in EPDM 1 (t_{90}) als Funktion der Alterungstemperatur bei $t = 48$ h

Die Werte für die Reißdehnung sind bei 120 °C am höchsten. Die Zersetzungstemperatur des Peroxids liegt bei ca. 120 °C. Bei dieser Temperatur findet somit der größte Anteil an Kettenspaltungsreaktionen oder Nachvernetzung statt, wohingegen bei einer Temperatur von 100 °C keine oder nur eine sehr langsame Zersetzung vom Peroxid vorliegt. Daher unterscheiden sich die Werte der Reißdehnung sowie der Eindringtiefe kaum zu den Ausgangswerten (vergl. Abbildung 4-102). Bei einer Temperatur von 130 °C bzw. 150 °C wird die Zunahme der Härte und somit die Versprödung des Materials noch deutlicher, da die Reißdehnung sowie auch die Eindringtiefe stetig abnehmen.

Darüber hinaus soll ein Vergleich zwischen den EPDM-Typen erfolgen. Dazu wurden jeweils die bei 120 °C für 14 Tage gelagerten Proben (t_{90}) von 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC mit EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 ausgewählt. Die Eindringtiefen der Indentornadel in die Proben wurden gemessen und vergleichend mit den Reißdehnungs-Werten in Abbildung 4-104 dargestellt.

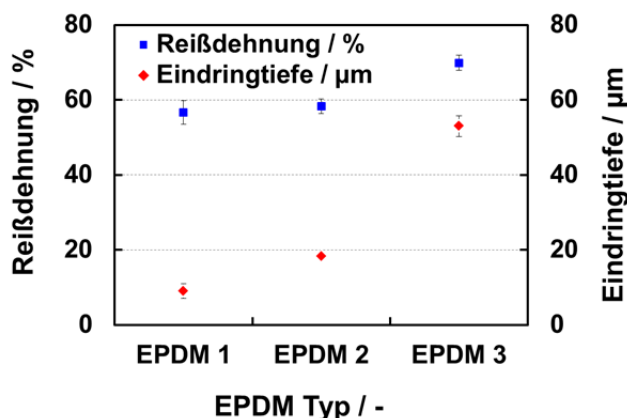


Abbildung 4-104: Vergleich der Reißdehnungs-Werte und der Eindringtiefe der Indentornadel der gealterten Proben von 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC (t_{90}) als Funktion des EPDM-Typs bei $T = 120$ °C und $t = 14$ d

Die äußere Quantifizierung dieser Materialien (vergl. Abbildung 4-91 rechts) zeigt, dass die Mischungen mit EPDM 1 und EPDM 2 nach einer Alterungsdauer von 14 Tagen den Be-

ginn der Versprödung aufweisen und bei EPDM 3 eine leichte Erweichung vorliegt. Daher sind die Werte der Reißdehnung der beiden ENB-Typen (EPDM 1 und EPDM 2) innerhalb des Fehlerbereichs identisch. Zudem sind die Reißdehnung sowie die Eindringtiefe der Nadel am System von EPDM 3 deutlich größer im Vergleich zu den ENB-Typen. EPDM 2 weist im Vergleich zu EPDM 1 ebenso eine größere Eindringtiefe auf, was trotz der ähnlichen Reißdehnungswerte auf einen langsameren Versprödungsprozess des EPDM 2 hindeutet.

4.12 Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Alterungsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre beschrieben. Dazu wurde das EPDM 3-Vulkanisat mit 5 phr DCP (t_{90}) im Alterungszeitraum von 1 - 24 Stunden bei einer Temperatur von 130°C unter Luft-, reiner Sauerstoff- sowie reiner Stickstoffatmosphäre gelagert. Es wurden sowohl die optische Veränderung (Abbildung 4-105) wie auch die Reißdehnung und das Bandenverhältnis mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie (Abbildung 4-106) der Proben ermittelt.

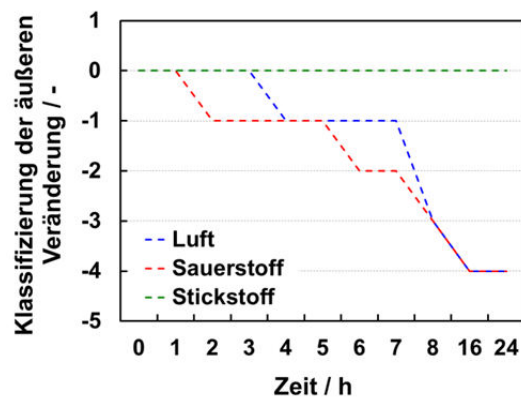


Abbildung 4-105: Klassifizierung der äußeren Veränderung des EPDM 3-Vulkanisats mit 5 phr DCP (t_{90}) bei Lagerung unter Luft, N_2 und O_2

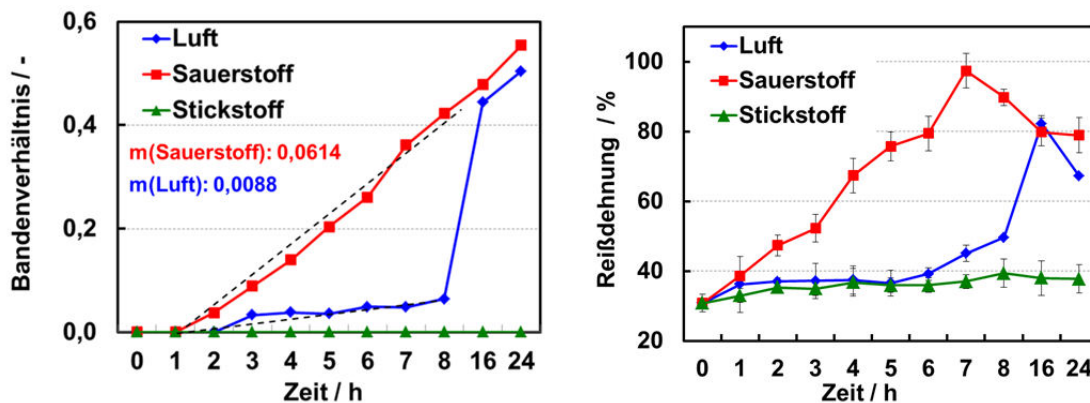


Abbildung 4-106: links: Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum), rechts: Reißdehnungswerte des EPDM 3-Vulkanisats mit 5 phr DCP (t_{90}) bei Lagerung unter Luft, N_2 und O_2

Die Lagerung unter Stickstoff in Abwesenheit von Sauerstoff, die dann ausschließlich eine thermische Alterung hervorruft, führt zu keiner Veränderung des Materials. Die Lagerung unter Luft¹⁶ [183], die nur ca. 20 % Sauerstoff beinhaltet, zeigt den Effekt der thermisch-oxidativen Alterung, da nach drei Stunden Lagerung ein leichter Anstieg der Klebrigkeit, der Reißdehnung sowie des Bandenverhältnisses auftritt. Deutlicher wird der oxidative Einfluss bei Lagerung in reiner Sauerstoffatmosphäre. Die Oxidation beginnt schon nach einer Lagerzeit von einer Stunde und bei den Ergebnissen der Bandenverhältnisse zeigt sich deutlich ein lineares Verhalten. Dies zeigen auch die Ergebnisse der Reißdehnung, allerdings nur bis zu sieben Stunden. Ab diesem Zeitpunkt ist die Degradation des Materials zu stark und die Reißdehnung nimmt ab. Eine Versprödung des Materials ist bei der Alterung unter Sauerstoff nicht erkennbar. Dies erklärt sich durch die Reaktion der Sauerstoff-Moleküle mit den Polymerketten, die dann zur Kettenspaltung führt und somit eine Klebrigkeit des Materials auftritt. Die Betrachtung der relativen Steigungen m der Bandenverhältnisse von Sauerstoff und Luft im Zeitraum von einer bis acht Stunden ergeben einen Faktor von 7, um den die Alterung unter Sauerstoff gegenüber Luft beschleunigt wird.

4.13 Bestimmung der Vernetzungsdichte von gealterten Proben

An dieser Stelle sollen die Änderungen der Vernetzungsdichten von gealterten Proben bestimmt werden. Dazu wurden die bekannten Methoden der Quellungs- und Relaxationszeit-NMR-Messungen angewendet und die Proben nach Alterung bei Temperaturen von 80°C bis 170°C untersucht.

Die Ergebnisse der Quellungsversuche von Proben, die bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur des DCP (~ 120°C) gealtert wurden, zeigen, dass die Vernetzungsdichte abnimmt und ab einer Alterungstemperatur von 130°C eine Nachvernetzung mit Anstieg der Vernetzungsdichte einsetzt. Die NMR-Ergebnisse widersprechen dieser Beobachtung. Gemäß den reziproken T_2 -Werten steigen die Vernetzungsdichten der Proben mit zunehmender Alterungszeit kontinuierlich an.

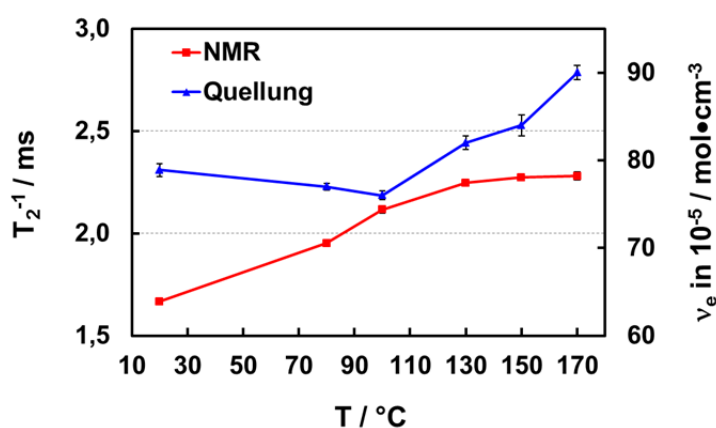


Abbildung 4-107: Bestimmung der Vernetzungsdichten von gealterten Proben (5 phr DCP t_{90} , EPDM 1; Alterungsdauer: 70 h) mittels Quellungs- und Relaxationszeit-NMR-Messungen

¹⁶ Luft: N₂: 78,09 %; O₂: 20,95 %, Ar: 0,93 %; CO₂: 0,03 %; restliche Edelgase sowie CH₄ - Angaben in Vol. %

Das Problem der Anwendung der beiden Messmethoden liegt darin, dass ein Anstieg der Oxidation zu einer ansteigenden Polarität der Materialien führt. Dadurch ergeben sich bei den Quellungsmessungen Probleme bei der korrekten Bestimmung der Vernetzungsdichten mittels der Flory-Rehner Gleichung aufgrund der Änderung der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung. Das Relaxationszeit-NMR zeigt die Kettenbeweglichkeit als Summenwert über das eingesetzte Probenvolumen an, wobei neben der Vernetzungsdichte auch die intermolekulare Wechselwirkung infolge der Polarität zu einem Abfall der T_2 -Werte (bzw. Zunahme der reziproken T_2 -Werte) führt. Ebenso wird der DLO-Effekt nicht berücksichtigt. Somit sind beide Methoden für die Bestimmung der Vernetzungsdichten von gealterten Proben nicht geeignet.

4.14 Kinetische Aspekte der peroxidischen Vernetzungsreaktion

4.14.1 Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten

Nach Betrachtung der Vernetzungsdichten, der physikalischen Eigenschaften und der Charakterisierung des Alterungsverhaltens der Modellmischungen sind kinetische Aspekte Inhalt der folgenden Ausführungen.

Im ersten Schritt erfolgte die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_d mit Hilfe der experimentell bestimmten Angaben des Herstellers Akzo Nobel Functional Chemicals [90]. In Abhängigkeit des Peroxids ergeben sich für die Vulkanisationstemperatur von 170°C die in Tabelle 3-5 dargestellten berechneten Geschwindigkeitskonstanten (vergl. Kapitel 3.5.3.3). Weiterhin zeigt Tabelle 4-36 den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_d mit den im Rahmen dieser Arbeit aus den Rheometer-Ergebnissen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k^{17} bei einer Temperatur von 170°C (je 5 phr Peroxid und EPDM 1).

Tabelle 4-36: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_d und k für DCP, DIPP und DHBP (T= 170°C / 443,15K)

	DCP	DIPP	DHBP
$k_d / s^{-1} / \text{Akzo}$	0,0056	0,0033	0,0027
$k / s^{-1} / \text{Rheometer}$	0,0052	0,0028	0,0027

Die Ergebnisse zeigen die gute Übereinstimmung zwischen den eigenen Rheometermessungen und den Herstellerdaten. Das monofunktionelle aromatische DCP weist jeweils die höchste Geschwindigkeitskonstante auf. Der Unterschied zwischen den beiden bifunktionellen Peroxiden ist gering, das aliphatische DHBP weist dabei die niedrigste Geschwindigkeitskonstante auf. Dies ist durch den im Vergleich zu aromatischen Substituenten im Bereich der Peroxo-Bindung geringen +I-Effekt der aliphatischen Gruppe zu erklären.

¹⁷ Nach DIN 53529-2 [85]

4.14.2 Vorhersage der Alterungsgeschwindigkeit: Vergleich Theorie / Experiment

Im weiteren Verlauf erfolgte unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten k^{18} und den Vulkanisationszeiten t , mittels Gleichung 3.11 die Berechnung des theoretischen Restperoxidgehaltes (RPG). Diese werden in der nachfolgenden Tabelle mit den experimentell erhaltenen Werten aus den Analysen mittels HPLC und DSC verglichen.

Tabelle 4-37: Theoretische und experimentell bestimmte Restperoxidgehalte in % (5 phr DCP, EPDM 1)

5 phr DCP + EPDM 1	t / min	t / s	RPG _{theo} / %	RPG _{HPLC} / %	RPG _{DSC} / %
t_0	0,0	0	100,0	100	100
t_{50}	1,4	85,2	64,2	69,3	46,1
t_{90}	7,3	436,2	10,3	10,0	26,0
t_{95}	10,4	623,4	3,9	4,5	0,0
t_{100}	27,1	1625,4	2,1E-02	6,8E-03	0,0
$t_{90+30'}$	37,3	2236,2	8,9E-04	3,8E-04	0,0

Deutlich zeigt sich die mangelnde Empfindlichkeit der DSC-Methode, wohingegen mittels der HPLC auch die geringen Werte bei $t_{90+30'}$ durch die Berechnung bestätigt werden. Der Vergleich der theoretischen Werte zur DSC lässt erkennen, dass aufgrund der deutlich schlechteren Empfindlichkeit ab t_{95} kein Restperoxidgehalt mehr detektiert werden kann. Auch zeigen die Ergebnisse der Vulkanisationszeiten von t_{50} und t_{90} keine gute Übereinstimmung. Abbildung 4-108 zeigt graphisch die gute Übereinstimmung für die theoretische und experimentelle Bestimmung des Restgehaltes an Peroxid mittels der HPLC-UV-Methode.

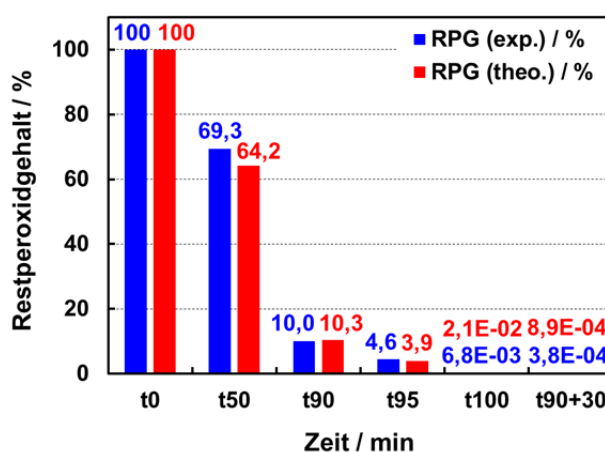


Abbildung 4-108: Vergleich des experimentell (HPLC-UV) und theoretisch bestimmten Restperoxidgehaltes in %

¹⁸ Rheometermessung

In Abbildung 4-109 wurden die experimentellen Werte des Restperoxidgehaltes aus der HPLC und der DSC gegen die theoretisch berechneten Werte aufgetragen, um anhand der Linearität eine mögliche Übereinstimmung zu verdeutlichen. Ebenso wurde ein Vergleich der Peroxid-Typen durchgeführt. Alle Ergebnisse wurden für ein System aus EPDM 1 mit 5 phr Peroxid dargestellt.

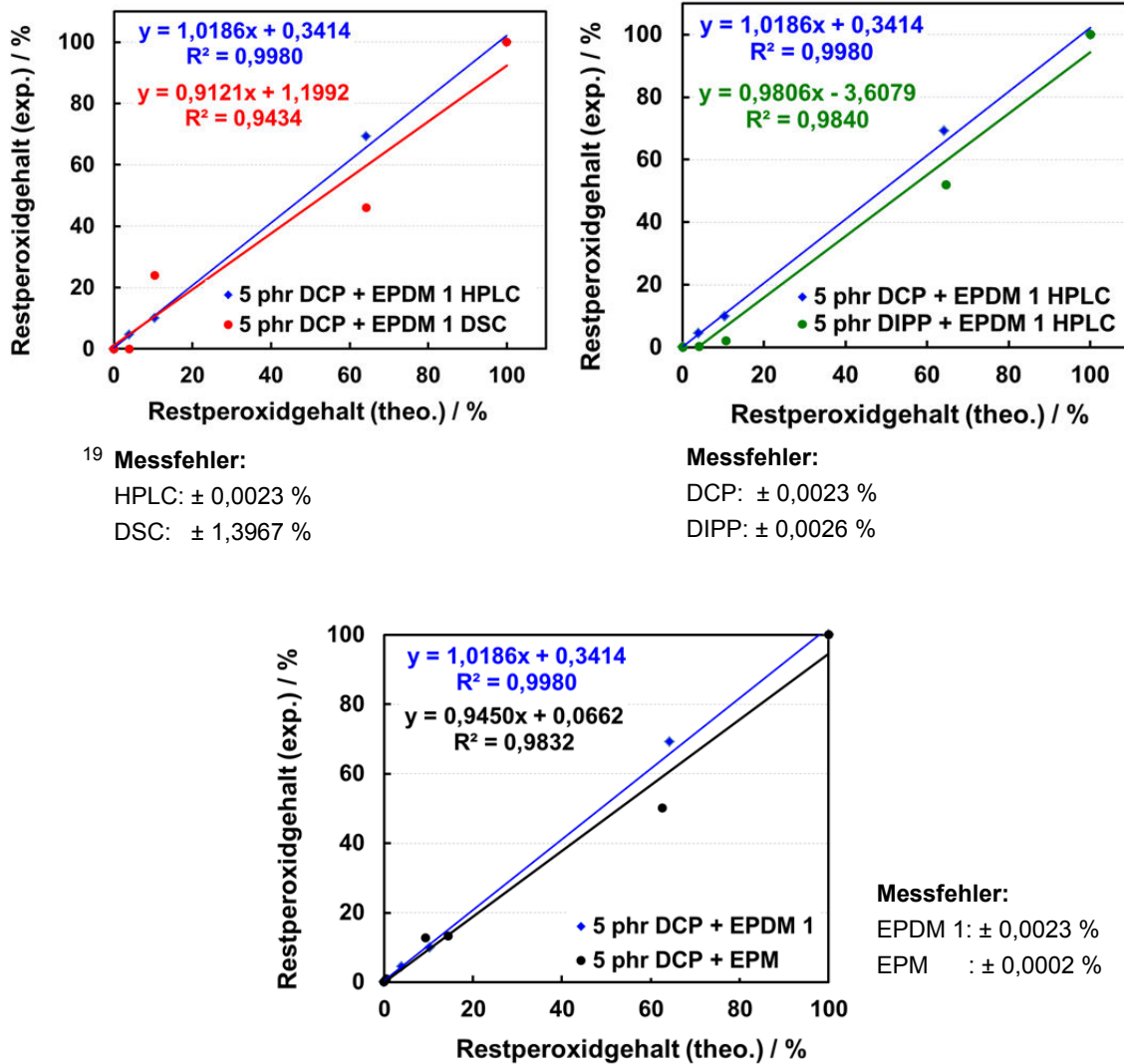


Abbildung 4-109: Vergleich des experimentell und theoretisch bestimmten Restperoxidgehaltes (in %) in Abhängigkeit der Messmethode, des Peroxid-Typs und der Dien-Komponente

Die Ergebnisse aus Abbildung 4-109 (oben links) zeigen deutlich, dass die HPLC-Methode aufgrund des kleineren Messfehlers (Abweichung von der Geraden) der DSC-Methode bei der Bestimmung des Restperoxidgehaltes überlegen ist. Auch ein Vergleich der aromatischen Peroxid-Typen (Funktionalität) und von EPDM 1 und EPM (Dien-Komponente) bezüglich des ermittelten und des theoretischen Restperoxidgehaltes bestätigt die Robustheit der HPLC-Methode (vergl. Abbildung 4-109 rechts und unten).

¹⁹ Die Messfehler stellen die mittlere Standardabweichung der experimentell bestimmten Restperoxidgehalte dar.

Weiterhin werden in diesem Kapitel theoretische OIT-Werte berechnet, um auch für andere Vernetzungszeiten die Alterungsbeständigkeit beurteilen zu können. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabellen und in graphischer Form dargestellt.

Tabelle 4-38 zeigt die entsprechenden Werte der Vulkanisate aus EPDM 1 mit 5 phr DCP und Tabelle 4-39 aus EPM mit 5 phr DCP. Die Bestimmung der theoretischen OIT-Werte erfolgte mittels Extrapolation aus den theoretischen und mittels HPLC experimentell bestimmten Restperoxidgehalten sowie den mittels Chemilumineszenzmessungen erhaltenen OIT-Werten (vergl. Kapitel 4.3.3 sowie Kapitel 4.6.1).

Tabelle 4-38: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Restperoxidgehalte und Alterungsbeständigkeiten (OIT-Werte) – EPDM 1 mit 5 phr DCP

	RPG _{exp} / % ²⁰	OIT _{exp} / min	RPG _{theo} / %	OIT _{theo} / min
t ₀	100,0	0	100,0	0
t ₅₀	69,3	11	64,2	10
t ₉₀	10,0	18	10,3	19
t ₉₅	4,5	71	3,9	61
t ₁₀₀	6,8E-03	249	2,1E-02	780
t _{90+30'}	3,8E-04	246	8,9E-04	581

Die Ergebnisse weisen bei hohen Vernetzungszeiten kein lineares Verhalten mehr auf, da der theoretisch berechnete OIT-Wert von t_{90+30'} unterhalb des Wertes von t₁₀₀ liegt.

Tabelle 4-39: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Restperoxidgehalte und Alterungsbeständigkeiten (OIT-Werte) – EPM mit 5 phr DCP

	RPG _{exp} / % ²⁰	OIT _{exp} / min	RPG _{theo} / %	OIT _{theo} / min
t ₀	100,0	0	100,0	0,0
t ₅₀	50,1	3	62,6	4
t ₉₀	13,3	8	14,5	9
t ₉₅	12,7	84	9,3	62
t ₁₀₀	0,9	307	0,5	154
t _{90+30'}	0,0	343	1,2E-03	<i>n. b.</i>

Bei EPM kann keine Aussage über die theoretischen OIT-Werte der Vernetzungszeiten von t_{90+30'} getroffen werden, da die ermittelten Restperoxidgehalte null sind und somit eine Berechnung der theoretischen OIT-Werte nicht mehr möglich ist. Den Unterschied zwischen theoretisch und experimentell ermitteltem OIT-Wert zeigen die nachfolgenden Abbildungen am Beispiel für EPDM 1 und EPM.

²⁰ % Bezogen auf eine Ausgangskonzentration Peroxid von 5 phr

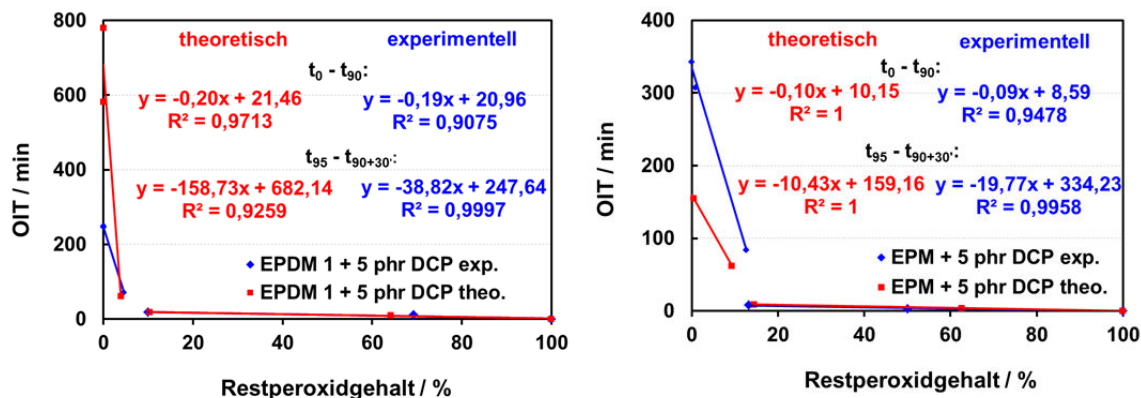


Abbildung 4-110: Vergleich zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmten Alterungsbeständigkeit – 5 phr DCP + links: EPDM 1, rechts: EPM (Darstellung zur Berechnung der Steigung)

Aus diesen Abbildungen ergibt sich, dass bei EPDM 1 und EPM bis zu einer Vernetzungszeit von t_{90} ein lineares Verhalten zwischen den OIT-Werten und dem Restperoxidgehalt vorliegt. Die Steigungen wurden einmal für den Bereich t_0 bis t_{90} und einmal für t_{95} bis t_{90+30} ermittelt. Anhand dieser Steigungen wird deutlich, dass bis zu einer Vernetzungszeit von t_{90} eine geringe Steigung der Geraden vorliegt. Das bedeutet, dass bei einem relativ hohen Restperoxidgehalt die OIT-Werte gering sind und somit die Alterungsbeständigkeit schlecht ist. Ab einer Vernetzungszeit von t_{95} ist eine kritische Grenze des Restperoxidgehaltes überschritten und die OIT-Werte steigen deutlich an. Daher ist in diesem Bereich die Steigung der Geraden hoch, allerdings ist dieser Anstieg beim EPM nicht so deutlich wie bei EPDM 1. Somit weist EPM eine geringere Alterungsbeständigkeit als EPDM 1 auf.

Weiterhin erfolgte die Berechnung der theoretischen OIT-Werte für EPDM 2-Vulkanisate mit 5 phr DCP.

Tabelle 4-40: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Restperoxidgehalte und Alterungsbeständigkeiten (OIT-Werte) – EPDM 2 mit 5 phr DCP

	RPG _{exp} / % ²⁰	OIT _{exp} / min	RPG _{theo} / %	OIT _{theo} / min
t_0	100,0	0	100,0	0,0
t_{50}	39,1	8	66,7	14
t_{90}	11,3	12	13,2	14
t_{95}	10,3	18	7,6	13
t_{100}	1,8	77	8,0E-03	0
t_{90+30}	0,0	170	1,1E-03	n. b.

Es kann wie beim EPM auch hier beim EPDM 2 keine Aussage über die theoretischen OIT-Werte der Vernetzungszeiten von t_{90+30} getroffen werden, da der ermittelte Restperoxidgehalt null ist bzw. unterhalb der Nachweisgrenze liegt und somit eine Berechnung der theoretischen OIT-Werte nicht mehr möglich ist.

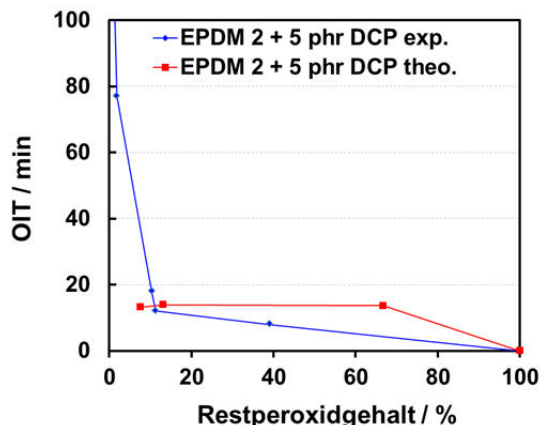


Abbildung 4-111: Vergleich zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmten Alterungsbeständigkeit – EPDM 2 mit 5 phr DCP (Darstellung zur Berechnung der Steigung)

Der Anstieg ist bis zu einer Vernetzungszeit von t_{100} (\cong ca. 2 % Restperoxid bezogen auf 5 phr Peroxid) nicht hoch. Bis zu diesem Zeitpunkt liegt keine gute Alterungsbeständigkeit des Systems vor. Die Berechnung des theoretischen OIT-Wertes von t_{100} erweist sich als fehlerhaft resultierend aus dem geringen theoretischen Restperoxidgehalt von t_{100} .

Die Ergebnisse der Berechnungen der theoretischen OIT-Werte für die EPDM 3-Vulkanisate mit 5 phr DCP sind in folgender Tabelle dargestellt. Graphisch sind die Ergebnisse in Abbildung 4-112 gezeigt.

Tabelle 4-41: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Restperoxidgehalte und Alterungsbeständigkeiten (OIT-Werte) – EPDM 3 mit 5 phr DCP

	RPG _{exp} / % ²⁰	OIT _{exp} / min	RPG _{theo} / %	OIT _{theo} / min
t_0	100,0	0	100,0	0,0
t_{50}	56,5	106	70,9	133
t_{90}	22,1	400	27,0	488
t_{95}	12,2	517	17,6	748
t_{100}	3,2	1340	6,4E-02	27
$t_{90+30'}$	1,1	1339	2,2E-03	3

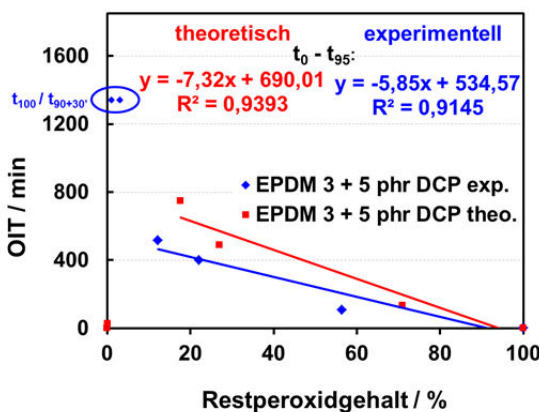


Abbildung 4-112: Vergleich zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmten Alterungsbeständigkeit – EPDM 3 mit 5 phr DCP (Darstellung zur Berechnung der Steigung)

Abbildung 4-112 zeigt einen kontinuierlichen Anstieg der OIT-Werte mit Abnahme des Restperoxidgehaltes von EPDM 3. Im Vergleich zu EPDM 1 und EPDM 2 ist die Steigung von Beginn an steiler. Es können auch keine zwei Abschnitte eingeteilt werden. Diese theoretische Darstellung bestätigt somit die Ergebnisse der Kapitel 4.7.1 und 4.9.2, dass der VNB-EPDM (EPDM 3) die beste Alterungsbeständigkeit aufweist. Resultierend aus dem geringen Restperoxidgehalt ab t_{100} beim EPDM 3 erweist sich die Berechnung des theoretischen OIT-Wertes als fehlerhaft.

4.14.3 Halbwertszeiten

Eine Betrachtung der Halbwertszeiten soll erfolgen, um wie in Kapitel 2.1 erwähnt, Daten zur optimalen Vulkanisationszeit unter Berücksichtigung der Halbwertszeit ($t_{1/2}$) des eingesetzten Peroxids und des Alterungsverhaltens zu ermitteln. Dafür ist es notwendig, eine Korrelation zwischen den Vulkanisationszeiten, den Halbwertszeiten der Peroxide und den erhaltenen OIT-Werte zu untersuchen.

Tabelle 4-42: Vulkanisationszeiten (t_{90}), Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) und OIT-Werte der Peroxide

EPDM 1 + Peroxid	t_{90} / min 170°C	$t_{1/2}$ / min 170°C	$t_{1/2}$ / min 130°C	OIT / min 130°C
5 phr DCP	7,3	2,1	84,7	18
5 phr DIPP	13,2	3,6	169,0	117
5 phr DHBP	13,3	4,3	226,2	14

Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert, weist DCP eine deutlich schnellere Vulkanisation bei einer Temperatur von 170°C auf als DIPP oder DHBP. Entsprechend ist die Halbwertszeit des DCP bei 170°C Vulkanisationstemperatur am geringsten. Das DHBP hat die längste Halbwertszeit, was zur höchsten Vulkanisationszeit führt (vergl. Tabelle 4-42).

Die Halbwertszeiten beschreiben ausschließlich den Mechanismus der Peroxid-Zersetzung während der Vernetzungsreaktion, jedoch nicht die Reaktion zwischen Sauerstoff und Peroxidradikal zur Bildung von Peroxoradikalen und deren Reaktion mit dem Polymer. Daher ergibt sich gemäß Tabelle 4-42 kein zwingender Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit und der besseren Alterungsbeständigkeit, wie die Halbwertszeit von DIPP zeigt. Resultierend daraus können neben dem geringeren Restperoxidgehalt der DIPP-Systeme im Vergleich zu den DCP-Systemen (Kapitel 4.3.3) noch strukturelle Ursachen des Peroxids als Gründe für die deutlich bessere thermisch-oxidative Stabilität des bifunktionellen aromatischen DIPP genannt werden.

Tabelle 4-43 zeigt im Peroxid-Vergleich (alle in EPDM 1) den mittels der HPLC-UV detektierten deutlich reduzierten Restperoxidgehalt (RPG) des DIPP sowie den guten OIT-Wert von 117 Minuten. Jedoch zeigt der Vergleich dieses Systems mit 5 phr DIPP in EPDM 2 (teilkristallin), dass nicht allein der Restperoxidgehalt einen wichtigen Parameter für die Alterungsstabilität darstellt. In teilkristallinem EPDM wird einerseits ein geringer Restper-

oxidgehalt detektiert, andererseits wird mit diesem EPDM-Typ eine sehr schlechte thermisch-oxidative Beständigkeit erhalten (OIT-Wert = 0 min).

Tabelle 4-43: Vulkanisationszeit (t_{90}), RPG (HPLC und DSC) und OIT-Werte der EPDM 1- und EPDM 2-Vulkanisate unter Variation des Peroxid-Typs

EPDM 1 + Peroxid	t_{90} / min 170°C	RPG / % HPLC-UV	RPG / % DSC	OIT / min 130°C
5 phr DCP	7,3	10,0	23,9	18
5 phr DIPP	13,2	2,1	19,5	117
5 phr DHBP	13,3	-	21,3	14

EPDM 2 + 5 phr DIPP	11,5	4,4	3,9	0

Daraus lässt sich folgern, dass nicht die Halbwertszeiten entscheidend für die thermisch-oxidative Stabilität sind, sondern neben den Vulkanisationsparametern und Mischungsbestandteilen (vergl. Kapitel 4.6 bis 4.10) auch der Restperoxidgehalt und die Polymerstruktur entscheidende Faktoren darstellen. Eine Vorhersage der optimalen Vulkanisationszeit für eine bestmögliche Alterungsstabilität ist auf Basis der Halbwertszeit des Peroxids damit nicht möglich.

4.15 Einfluss der Reaktionsprodukte der peroxidischen Vernetzung auf die Alterung

4.15.1 Bestimmung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte

In den folgenden Untersuchungen wurde der Einfluss der Reaktionsprodukte aus der peroxidischen Vernetzungsreaktion auf das Alterungsverhalten untersucht.

Zunächst wurde die Auswirkung der Reaktionsprodukte der drei Peroxide betrachtet. Hierzu wurden die Vulkanisate mit je 5 phr Peroxid in EPDM 1 bei den Vulkanisationszeiten von t_{90} und $t_{90+30'}$ untersucht. Die unterschiedlichen Vulkanisationszeiten wurden gewählt, damit ein Unterschied zwischen einem praxisnahen ~ 10 %igen (t_{90}) (vergl. Tabelle 4-12) Restperoxidgehalt und einem sehr niedrigen (~ 0 %, $t_{90+30'}$) Restperoxidgehalt vorliegt. Die Probekörper wurden wie bei den Alterungsuntersuchungen im Umluftwärmeschrank bei einer Temperatur von 80°C für zwei und vier Stunden getempert. Die Temperatur ergibt sich aus den Ergebnissen der durchgeführten Alterungsuntersuchungen aus den Kapiteln 4.6 bis 4.10. Unterhalb einer Temperatur von 100°C tritt keine signifikante Alterung auf.

Nach dem Tempern wurden die Proben mittels Headspace-GC-MS sowie der Soxhlet-Extraktion mit Methanol zur quantitativen Bestimmung der Summe der Reaktionsprodukte und anschließender qualitativer GC-MS-Analyse untersucht. Weiterhin wurden an den getemperten Proben Alterungsuntersuchungen im Umluftwärmeschrank bei einer Temperatur von 120°C für zwei und vier Stunden sowie Chemilumineszenzmessungen durchgeführt, um Veränderungen auf das Alterungsverhalten gegenüber den nicht getemperten

Proben zu erkennen. In Tabelle 4-44 sind die untersuchten Vulkanisate und die gewählten Parameter dargestellt.

Tabelle 4-44: Systeme für die Untersuchungen der Reaktionsprodukte

Nr.	EPDM-Typ	Peroxid / -konzentration	Vernetzungszeit / t_x
1a	EPDM 1	5 phr DCP	t_{90}
1b	EPDM 1	5 phr DCP	$t_{90+30'}$
2a	EPDM 1	5 phr DIPP	t_{90}
2b	EPDM 1	5 phr DIPP	$t_{90+30'}$
3a	EPDM 1	5 phr DHBP	t_{90}
3b	EPDM 1	5 phr DHBP	$t_{90+30'}$
Temper-Temperatur / Temper-Zeiten		80°C / 2 h und 4 h	
Alterungstemperatur im Wärmeschrank		120°C	
Alterungszeit		2 h, 4 h	
Alterungstemperatur in der CL		130°C	

An den Proben 1a, 2a und 3a wurde jeweils von der Referenz (ungetemperte Probe) sowie von der vier Stunden getemperten Probe die Veränderung der Massenanteile niedermolekularer Stoffe mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) detektiert.

Die TGA-Ergebnisse sind im Detail in Tabelle 4-45 aufgeführt. Die Thermogramme der DCP-, DIPP- und DHBP-Proben finden sich in Abbildung 8-35 und Abbildung 8-36 (Kapitel 8). Alle Thermogramme der ungetemperten Proben weisen zwei Stufen auf. Bei der ersten kleineren Stufe im Bereich bis ca. 300°C ist noch ein kleiner Anteil an leicht flüchtigen bzw. niedermolekularen Bestandteilen zu erkennen. Die zweite deutlich größere Stufe ist der Zersetzung des Polymers (ca. 340°C bis 520°C) zu zuordnen. Bei den für vier Stunden getemperten Proben ist nur noch die zweite Stufe, d. h. die Zersetzung des Polymers und keine niedermolekularen Komponenten mehr vorhanden.

Tabelle 4-45: Massenänderungen (in %) der ungetemperten und getemperten Proben (TGA)

Probe	Temperzeit / h	Massenänderung - 1. Stufe / %	Massenänderung - 2. Stufe / %
1a	0	2,8	96,8
	4	-	99,8
2a	0	3,1	96,4
	4	-	99,7
3a	0	1,6	98,0
	4	-	99,6

Die Ergebnisse der quantitativen Extraktion in Abhängigkeit der Temperzeit sind in Abbildung 4-113 graphisch dargestellt. Die Werte finden sich im Einzelnen im Anhang in Tabelle 8-9. Erwartungsgemäß zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der extrahierbaren niedermolekularen Bestandteile. Im Vergleich zeigen die drei Peroxide in der Reihenfolge DCP - DIPP - DHBP eine Abnahme der extrahierbaren Bestandteile im ungetemperten Zustand. Nach dem Temper-Prozess von vier Stunden liegen die Werte der extrahierbaren Bestandteile im Bereich zwischen 0,3 - 0,7 %.

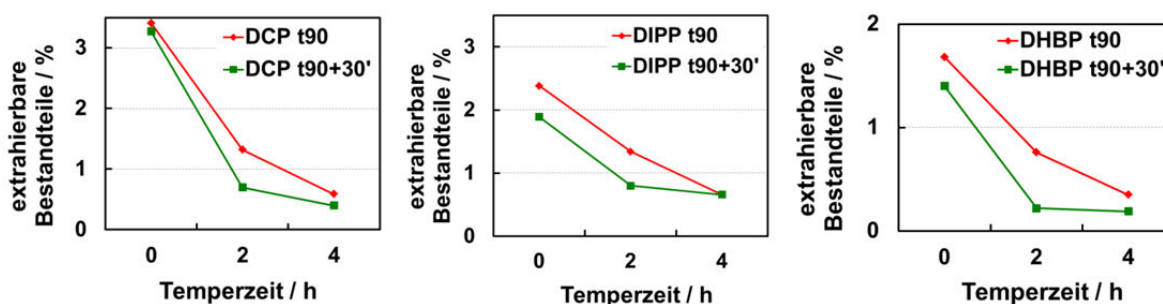


Abbildung 4-113: Abnahme der extrahierbaren Bestandteile der EPDM 1-Vulkanisate mit den drei Peroxiden in Abhängigkeit der Temperzeit

Mittels Headspace-GC-MS wurden die sechs Vulkanisate mit den zwei unterschiedlichen Temperzeiten sowie die Referenz vergleichend untersucht. Alle Chromatogramme sowie die Zuordnung der Peaks findet sich im Anhang in Kapitel 8 in den Abbildung 8-37 bis Abbildung 8-39. Nachfolgend sind Ausschnitte der übereinandergelegten Chromatogramme (2 Temperzeiten und Referenz) für einen besseren Vergleich dargestellt.

Bei Betrachtung der Chromatogramme (Abbildung 4-114 links) fallen zwei stark dominierende Peaks bei Retentionszeiten (t_R) von 15,5 und 15,8 Minuten auf. Diese Peaks lassen sich Acetophenon (15,5 min) und α -Cumylalkohol (15,8 min) zuordnen.

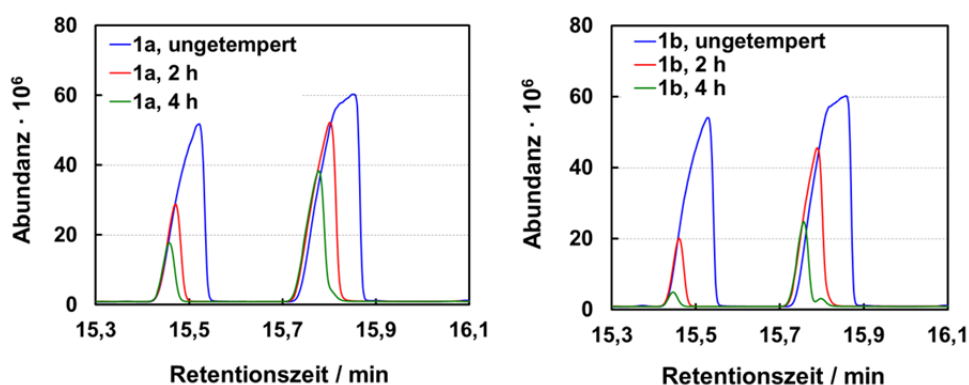


Abbildung 4-114: HS-GC-MS-Chromatogramme der DCP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperzeit - links: t_{90} (1a), rechts: $t_{90+30'}$ (1b)

Die Intensitäten dieser Peaks nehmen jedoch mit zunehmender Temperzeit ab. So hat sich die Intensität des Acetophenons nach vier Stunden Tempern im Vergleich zur ungetemperten Probe um zwei Drittel verringert. Der Anteil an α -Cumylalkohol sank etwa um den Faktor 1,6. Neben diesen dominanten Peaks finden sich noch kleine Peaks, deren

Intensitäten ebenso mit zunehmender Temperzeit abnehmen. Hierzu gehören Aceton (t_R : 4,4 min), *tert*-Butanol (t_R : 4,7 min) und α -Methylstyrol (t_R : 13,8 min). Der Vergleich zum Chromatogramm der t_{90+30} -Probe (Abbildung 4-114 rechts) zeigt hinsichtlich der identifizierten Stoffe keine Änderung. Auch hier liegen die zwei stark dominierenden Peaks von Acetophenon (15,5 min) und α -Cumylalkohol (15,8 min) vor. Bei der Betrachtung der Intensitäten zeigt sich jedoch, dass die Peaks, der vier Stunden getemperten Probe bei den t_{90+30} -Vulkanisaten deutlich geringer sind als bei den t_{90} -Proben. Ebenso finden sich auch kleine Peaks von Aceton - t_R : 4,4 min, *tert*-Butanol - t_R : 4,7 min und α -Methylstyrol - t_R : 13,8 min), deren Intensitäten sich nicht verringern, somit vergleichbar der t_{90} -Proben sind.

Die Chromatogramme der DIPP-Vulkanisate zeigen einen stark dominierenden Peak nach einer Retentionszeiten (t_R) von 4,7 Minuten (mit einer Überladung der Säule im ungetemperten Zustand), der sich *tert*-Butanol zuordnen lässt (Abbildung 4-115). Weitere Peaks mit geringeren Intensitäten sind Aceton (t_R : 4,4 min), Methyl-*tert*-butylether (MTBE t_R : 5,1 min), 1,1'-(1,4-phenylen)bis-Ethanon (t_R : 21,0 min), α,α -Dihydroxy-*p*-diisopropylbenzol (t_R : 21,3 min) sowie α,α -Dimethyl-*p*-isopropylbenzylalkohol (t_R : 21,5 min). Auch bei diesen Reaktionsprodukten nehmen die Intensitäten der Peaks mit zunehmender Temperzeit ab. Der Vergleich mit dem Chromatogramm der t_{90+30} -Probe zeigt wiederum keine Änderung bezüglich der nachzuweisenden Peaks. Nach einer Retentionszeit von 4,4 Minuten findet sich *tert*-Butanol. Analog zum Vergleich der DCP-Vulkanisate ist auch hier die Intensität der vier Stunden getemperten Probe deutlich geringer als bei dem t_{90} -Vulkanisat.

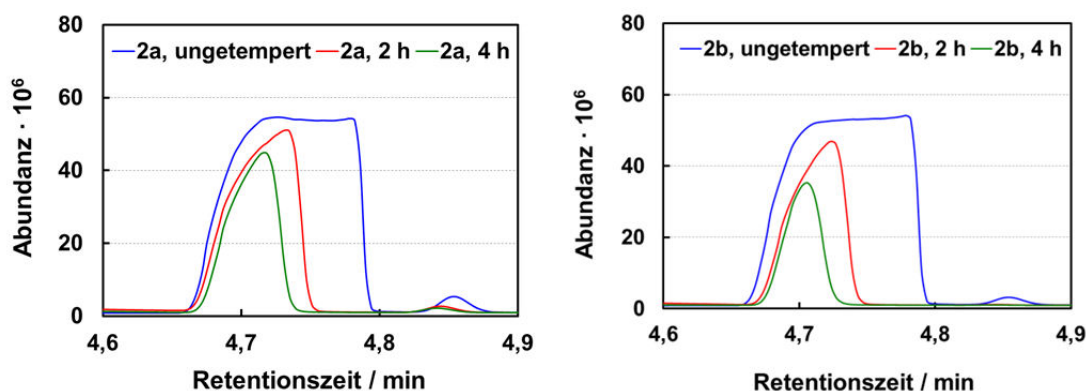


Abbildung 4-115: HS-GC-MS-Chromatogramme der DIPP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperzeit - links: t_{90} (2a), rechts: t_{90+30} (2b)

Die Chromatogramme der aliphatischen DHBP-Vulkanisate weisen sehr viele Peaks im Vergleich zu den beiden aromatischen Peroxiden auf (siehe Abbildung 8-37 bis Abbildung 8-39). Allerdings ist auch hier der dominanteste Peak nach einer Retentionszeit von 4,7 Minuten *tert*-Butanol. Andere signifikante Peaks lassen sich Aceton (t_R : 4,4 min), 2-Methylbutan-2-ol (t_R : 6,3 min), 2,2-Dimethyl-1-Butanol (t_R : 10,8 min), 2,5-Dihydroperoxid-2,5-Dimethylhexan (t_R : 12,8 min) und 2,5-Dimethyl-2,5-Hexandiol (t_R : 15,1 min) zuordnen. Bei diesen Peaks zeigt sich ebenfalls eine sehr deutliche Abnahme der Intensitäten im Vergleich der vier Stunden getemperten zur ungetemperten Probe.

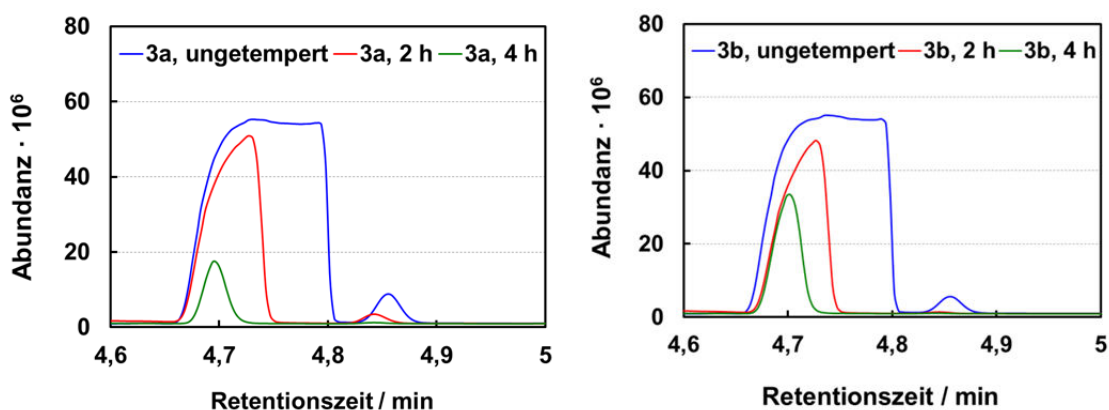


Abbildung 4-116: HS-GC-MS-Chromatogramme der DHBP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperzeit: - links: t_{90} (3a), rechts: $t_{90+30'}$ (3b)

Der Vergleich zwischen den t_{90} - und den $t_{90+30'}$ -Proben zeigt wie bei DCP und DIPP keine große Veränderung. Auffällig ist jedoch der Peak von 2,2-Dimethyl-1-Butanol nach einer Retentionszeit von 10,8 Minuten, da dieser im ungetemperten $t_{90+30'}$ -Vulkanisat eine deutlich geringere Intensität aufweist als im ungetemperten t_{90} Vulkanisat (Abbildung 4-117). Nach vier Stunden Tempern ist dieses Reaktionsprodukt kaum noch detektierbar.

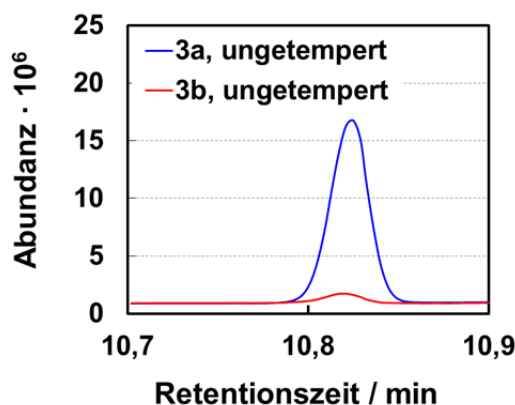


Abbildung 4-117: Vergleich des 2,2-Dimethyl-1-butanol Peaks der beiden ungetemperten DHBP-Vulkanisate mit den Vernetzungszeiten t_{90} (3a) und $t_{90+30'}$ (3b)

Somit korrelieren die Ergebnisse der Headspace-GC-MS Analyse sehr gut mit den Ergebnissen der TGA und den Extraktionen (Summe der extrahierbaren Bestandteile), denn auch dort war ein deutlicher Unterschied im Anteil der Reaktionsprodukte zwischen den ungetemperten und den vier Stunden getemperten Proben zu erkennen.

Weiterhin wurden die Methanol-Extrakte der Soxhlet-Extraktion mittel GC-MS gemäß Kapitel 7.7.4 untersucht. Die Auswertung erfolgte anhand der Chromatogramme und Massenspektren. Die vollständigen Chromatogramme der GC-MS finden sich in Kapitel 8 in den Abbildung 8-40 bis Abbildung 8-42.

Da sich die Ergebnisse der GC-MS Untersuchungen im Grundprinzip nicht von denen der Headspace-GC-MS-Untersuchungen unterscheiden, wird dies im Weiteren nur kurz erläutert.

Auch im GC-MS Chromatogramm zeigt das Vulkanisat mit 5 phr DCP und einer Vulkanisationszeit von t_{90} zwei dominante Peaks (11,8 Minuten Acetophenon und nach 12,0 Minuten α -Cumylalkohol). Nach einer Retentionszeit von 12,1 Minuten ist noch ein Peak mit einer geringen Intensität vorhanden, der sich 1-(methoxy-1-methylethyl)-Benzol zuordnen lässt. Analog zu den t_{90} -Vulkanisaten finden sich in den Proben von t_{90+30} ebenso die drei Peaks von Acetophenon (t_R : 11,8 min), α -Cumylalkohol (t_R : 12,0 min) sowie 1-(methoxy-1-methylethyl)-Benzol (t_R : 12,1 min). Auch zeigt sich bei beiden Vulkanisationszeiten wieder die deutliche Abnahme der Intensität der Peaks im Vergleich der ungetemperten zur 2 Stunden getemperten Probe. Eine weitere leichte Abnahme zeigt sich nach einer Temperzeit von 4 Stunden. Die Intensität des Acetophenons liegt bei den t_{90+30} -Proben niedriger als bei den t_{90} -Vulkanisaten.

Die Extraktanalyse der t_{90} - sowie der t_{90+30} -Vulkanisate der DIPP-Proben zeigen drei Hauptpeaks. Diese können 1-[4-((1-hydroxy-methylethyl)phenyl)-Ethanon (t_R : 17,8 min), 1,1'-(1,4-phenylen)bis-Ethanon (t_R : 17,2 min), α,α -Dihydroxy-p-diisopropylbenzol (t_R : 17,5 min) zugeordnet werden. Die Intensitäten nehmen mit zunehmender Temperzeit signifikant ab und ebenso sind die erhaltenen Intensitäten der Reaktionsprodukte bei den t_{90+30} -Vulkanisaten geringer als bei den t_{90} -Vulkanisaten.

Die Ergebnisse der DHBP-Vulkanisate zeigen bei den Untersuchungen der GC-MS-Analyse auch sehr viele Peaks im Vergleich zu den Vulkanisaten mit den beiden aromatischen Peroxiden. Die dominantesten Reaktionsprodukte sind 2-Methyl-2-butanol (t_R : 5,1 min), 2,2-Dimethyl-1-Butanol (t_R : 7,7 min), Tetrahydro-2,5-Dimethyl-2H-Pyranmethanol (t_R : 10,0 min), der *tert*-Butylester der 3-Hydroxybutansäure (t_R : 10,6 min), 2,5-Dimethyl-2,5-Hexandiol (t_R : 11,4 min), Di-*tert*-Butylperoxid (t_R : 13,4 min) sowie 2,5-Dihydroperoxid-2,5-Dimethylhexan (t_R : 13,7 min). Auch hier sinken die Intensitäten erwartungsgemäß mit steigender Temperzeit. Auffällig ist der Vergleich zwischen den t_{90} - und den t_{90+30} -Vulkanisaten. Bei den ungetemperten und auch bei den getemperten Proben der t_{90+30} -Vulkanisate sind die Peaks der Substanzen 2,2-Dimethyl-1-Butanol (t_R : 7,7 min), Di-*tert*-Butylperoxid (t_R : 13,4 min) und 2,5-Dihydroperoxid-2,5-Dimethylhexan (t_R : 13,7 min) nicht mehr detektierbar. Weiterhin sind bei DHBP die Intensitäten der Reaktionsprodukte der unterschiedlichen Vulkanisationszeiten vergleichbar.

Weiterhin erfolgte die Bestimmung des Gehaltes an den zuvor ermittelten Reaktionsprodukten mittels Kaltextraktion in Methanol. Es wurden die unvernetzten und vernetzten (t_{90}) EPDM 1-Proben in einem Konzentrationsbereich von 0,5 - 20 phr DCP sowie ein EPDM 1-Vulkanisat mit 5 phr DCP und einer Vernetzungszeit von t_{90+30} untersucht. Die Ergebnisse dieser Extraktionsanalyse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

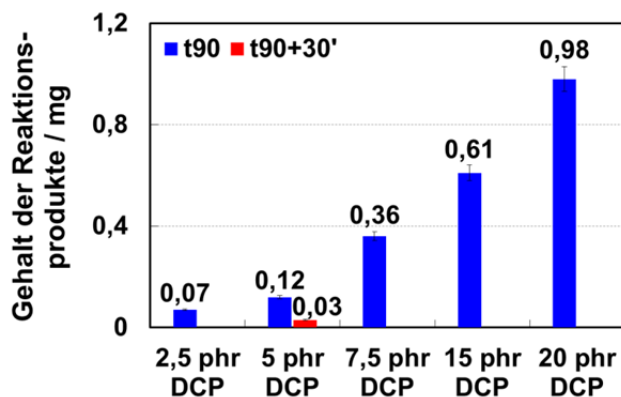


Abbildung 4-118: Bestimmung der extrahierbaren Bestandteile vernetzter Proben in EPDM 1 unter Variation der DCP-Konzentration

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Peroxid-Konzentration der Gehalt an Reaktionsprodukten erwartungsgemäß steigt und mit zunehmender Vernetzungszeit der Anteil an im Elastomer verbliebener Reaktionsprodukte deutlich abnimmt.

4.15.2 Einfluss von Reaktionsprodukten auf das Alterungsverhalten

Der Einfluss der Reaktionsprodukte aus der Vernetzung auf das Alterungsverhalten wurde einerseits praxisnah mit Alterungen im Umluftwärmeschrank und andererseits mittels Chemilumineszenz-Untersuchungen getestet.

Dazu wurden die ungetemperten sowie die getemperten Proben für 2, 4, 8, 24, und 48 Stunden bei 120°C im Umluftwärmeschrank gelagert und anschließend die Reißdehnung sowie das Bandenverhältnis der Carbonyl- zur CH₂-Bande des Polymers mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie untersucht.

Exemplarisch für die drei Peroxid-Typen sind in Abbildung 4-119 und Abbildung 4-120 die Ergebnisse für die DCP-Vulkanisate von t₉₀ und t_{90+30'} dargestellt. Es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den Bandenverhältnissen. Wider Erwarten liegen die Bandenverhältnisse der ungetemperten t₉₀-Materialien sogar teilweise unterhalb der Bandenverhältnisse von den getemperten t₉₀-Proben, d. h. das Material ist weniger oxidiert.

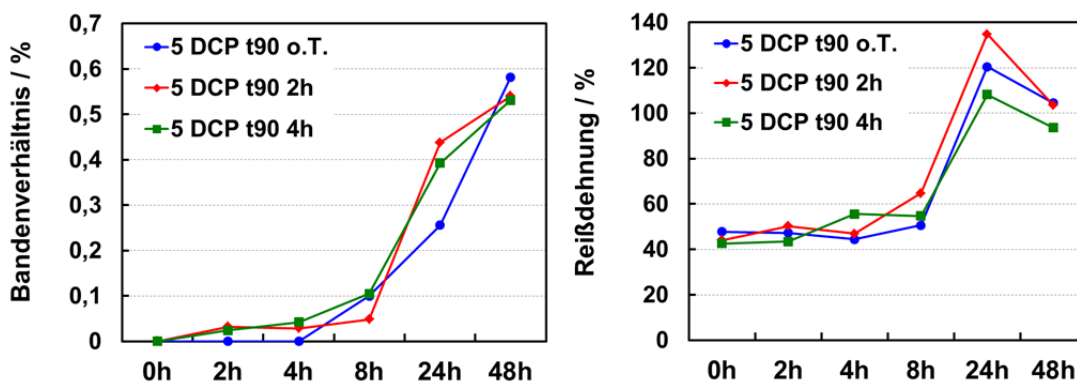


Abbildung 4-119: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der getemperten DCP-Vulkanisate (t₉₀) als Funktion der Zeit

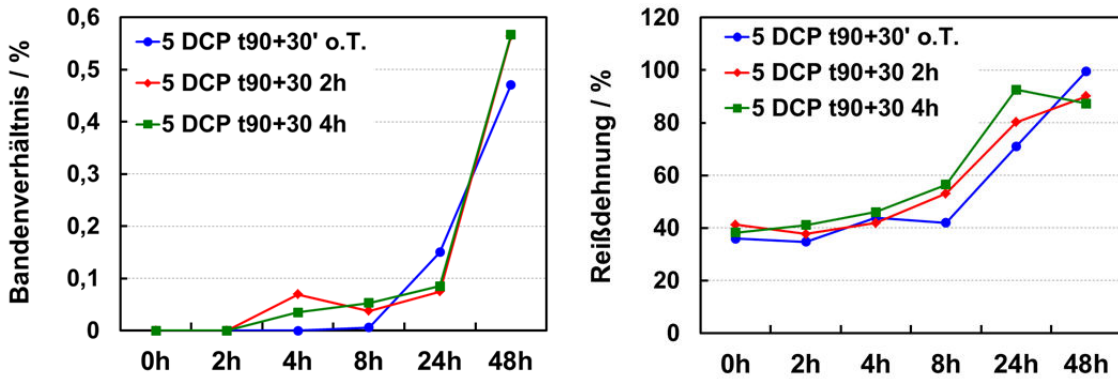


Abbildung 4-120: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der getemperten DCP-Vulkanisate (t_{90+30'}) als Funktion der Zeit

Die Ergebnisse der Reißdehnung zeigen keine Unterschiede in Abhängigkeit der Temperatur. Bei allen drei Peroxid-Typen lässt sich das gleiche Verhalten erkennen. Daher sind die Ergebnisse der DIPP- und DHBP-Proben im Anhang in Kapitel 8 in den Abbildung 8-43 bis Abbildung 8-46 dargestellt. Die verschiedenen Reaktionsprodukte der Peroxide bewirken auch unter Berücksichtigung der Konzentration kein unterschiedliches Alterungsverhalten bezogen auf die Reißdehnung und Oxidation.

Darüber hinaus erfolgte die Charakterisierung mittels Chemilumineszenzmessungen. Es wurden die OIT-Werte der ungetemperten sowie der getemperten Proben bei einer Temperatur von 130°C bestimmt. Die OIT-Werte der ungetemperten Proben unterscheiden sich hier von den Ergebnissen aus Kapitel 4.8.1, da gemäß Kapitel 7.6.1, 2 mm dicke Zugstäbe als Probekörper verwendet worden sind. Die Schichtdicke der Chemilumineszenzmessungen beträgt 1 mm. Daher wurden die ungetemperten sowie die getemperten Proben jeweils halbiert. Dadurch ergab sich allerdings eine neue, unbelastete Oberfläche. Daher kann hier ausschließlich der Vergleich der Proben untereinander, aber nicht mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.8.1 erfolgen. In Abbildung 4-121 sind die OIT-Werte der EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP bzw. DIPP dargestellt.

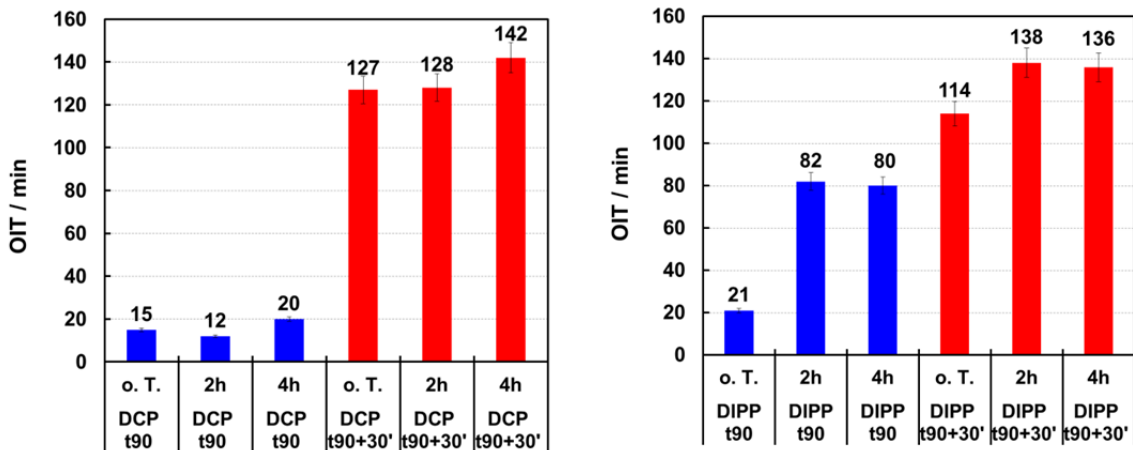


Abbildung 4-121: OIT-Werte der ungetemperten und getemperten EPDM 1-Vulkanisate mit 5 phr DCP (*links*) bzw. DIPP (*rechts*)

Bei den Vulkanisaten mit DCP ist zu erkennen, dass die Oxidation der t_{90} -Proben so schnell verläuft, dass in diesem Fall keine Unterschiede in den OIT-Werten festgestellt werden können. Bei den t_{90+30} -Proben zeigt sich hingegen eine leichte Verbesserung der Alterungsbeständigkeit bei der vier Stunden getemperten Probe. Das DIPP-Vulkanisat zeigt bei t_{90} , wie auch bei t_{90+30} eine Zunahme der OIT-Werte durch das Tempern von zwei Stunden. Es ist jedoch kein Unterschied mehr in den OIT-Werten zwischen den Proben von zwei und vier Stunden Tempern zu erkennen.

Die Reaktionsprodukte haben keinen gravierenden Einfluss auf das Alterungsverhalten. Das erklärt sich daraus, dass die Carbonylverbindungen, Alkohole und Ketone gegenüber EPDM bereits als oxidierte, nicht mehr reaktive Verbindungen vorliegen. Weiterhin zeigt sich aber, dass das Tempern von Vulkanisaten ab einer Dauer von zwei Stunden zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit führt. Der Grund dafür ist die Reduzierung des Restperoxidgehaltes durch den Temperprozess.

5 Zusammenfassung

Bei der Verwendung von Peroxiden als Vernetzungsmittel ist zu berücksichtigen, dass ein Restgehalt an unzersetztem Peroxid aus der Vulkanisation oxidative Alterungsprozesse in Elastomeren initiieren kann. Ziel dieser Arbeit war es daher, einen Beitrag zum Verständnis des thermisch-oxidativen Alterungsprozesses bei peroxidisch vernetzten EP(D)M-Elastomeren zu generieren. Schwerpunkte bildeten dabei die Bestimmung und Quantifizierung des Restperoxidgehaltes und die Untersuchung des Einflusses des Restperoxidgehaltes sowie der Reaktionsprodukte aus der Vernetzung auf die Alterungsbeständigkeit in Abhängigkeit von Material- und Prozessparametern. Für die Abschätzung der Restgehalte an Peroxid in Verbindung mit den erreichbaren Vernetzungsdichten wurden die Vernetzungseffizienzen verschiedener Peroxide in unterschiedlichen EP(D)M-Typen untersucht.

Die Bestimmung der Vernetzungseffizienzen der untersuchten Peroxide in EPDM wurde vergleichend mit den Methoden "Rheometrie", "Gleichgewichtsquellung" und "Relaxationszeit-NMR" durchgeführt. Zusammenfassend ergeben sich für die Peroxide DCP, DIPP und DHBP in den Kautschukmischungen der ENB-EPDM-Typen EPDM 1 (48 % Ethylengehalt; 4,5 % ENB; amorph) und EPDM 2 (70 % Ethylengehalt; 4,5 % ENB; teilkristallin) aus den drei Methoden folgende Reihungen:

Rheometer – Vernetzungseffizienz:

DIPP + EPDM 2 > DIPP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 2 > DHBP + EPDM 1 > DCP + EPDM 1 > DCP + EPDM 2

Quellung (t_{90}) – Vernetzungseffizienz:

DIPP + EPDM 2 > DIPP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 2 > DCP + EPDM 2 > DCP + EPDM 1

Relaxationszeit-NMR (t_{90}) – Vernetzungseffizienz:

DIPP + EPDM 2 > DIPP + EPDM 1 > DHBP + EPDM 2 > DHBP + EPDM 1 > DCP + EPDM 1 > DCP + EPDM 2

Die Methoden der Rheometrie und des Relaxationszeit-NMR weisen bei den Vernetzungseffizienz-Messungen gegenüber der Gleichgewichtsquellung die höheren Empfindlichkeiten auf.

Für die Ermittlung des Gehaltes an Restperoxid wurden im Vergleich die Methoden der Titration, der DSC sowie der HPLC-UV eingesetzt. Die Bestimmung von Peroxiden ist mittels Titrations-Analyse generell möglich, jedoch ist diese Methode für die exakte Quantifizierung des Restperoxidgehaltes nicht ausreichend empfindlich. Auch die DSC ist aufgrund mangelnder Empfindlichkeit bei geringen Restgehalten sowie Querempfindlichkeiten bzw. unzureichender Selektivität bei Coaktivator-haltigen Systemen für die praktische Anwendung nicht geeignet. Die HPLC-UV hat sich dagegen prinzipiell als ein sehr selektives und empfindliches Messverfahren bei der Bestimmung von unzersetztem Peroxid in den Extrakten sowohl von Kautschukmischungen als auch von Vulkanisaten herausgestellt. Die Peroxide werden bei dieser chromatographischen Methode keiner thermischen Belas-

tung ausgesetzt, wie es z. B. bei der Gaschromatographie der Fall ist. Aufgrund der aromatischen Struktur der Peroxide DCP und DIPP und des daraus resultierenden guten "Response-Verhaltens" kann eine Bestimmung mittels UV-Detektion erfolgen. Eine vollständige Extraktion der Proben bei Raumtemperatur vor der HPLC-Analyse liegt nach drei Tagen vor. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass in Kautschukmischungen, die den Coaktivator TAIC enthalten, dieser aufgrund der zum Peroxid unterschiedlichen Molmasse mit der chromatographischen Trennmethode detektiert werden kann. Bei Vulkanisaten ist diese Bestimmung aufgrund des Einbaus des TAIC in das Polymernetzwerk nicht möglich. Angesichts dieser Erkenntnisse hat sich die HPLC-UV-Messmethode für die Bestimmung des Restperoxidgehaltes bei geringem Messfehler und guter Reproduzierbarkeit als zweckmäßig erwiesen.

Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens wurde zum einen der Einfluss der Vernetzungszeit und -temperatur, der EP(D)M-Struktur und der Art sowie der Gehalt der Dien-Komponente untersucht. Zum anderen erfolgte eine Betrachtung der Peroxid-Struktur, -Funktionalität und -Konzentration, der Coaktivatoren sowie des Alterungsschutzmittels TMQ als Einflussfaktoren auf die Alterungsstabilität.

Mit einer steigenden Vernetzungszeit nimmt die Vernetzungsdichte zu und der Restperoxidgehalt ab. Daraus resultiert ein Anstieg der OIT-Werte und folglich eine verbesserte Alterungsbeständigkeit. Die Bestimmung der OIT-Werte in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit ergab, dass bei Vulkanisationszeiten bis t_{90} die OIT-Werte so niedrig sind, dass praktisch keine Alterungsbeständigkeit vorliegt. Die Vernetzungszeit von t_{95} zeigte eine Verbesserung der Beständigkeit, ab einer Vulkanisationszeit von t_{100} wurde ein signifikanter Anstieg der OIT-Werte und somit der Alterungsbeständigkeit erreicht. Innerhalb des Fehlerbereichs zwischen t_{100} und t_{90+120} konnte kein weiterer Anstieg der OIT-Werte festgestellt werden. Parallel zum Alterungsverhalten waren ab dem Zeitpunkt t_{100} keine Änderungen der physikalischen Eigenschaften mehr zu erkennen. Daraus kann abgeleitet werden, dass ab einer Vernetzungszeit von t_{100} das Peroxid vollständig abreagiert ist und somit keinen Einfluss mehr auf die Alterung und die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats ausübt.

Messungen der Restperoxidgehalte von DIPP und DHBP haben ergeben, dass diese von der Vulkanisationstemperatur unabhängig sind. Dagegen zeigten die Chemilumineszenz-Messungen steigende OIT-Werte und damit eine bessere Alterungsbeständigkeit bei Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur. Diese scheinbar gegensätzlichen Erkenntnisse geben einen Hinweis darauf, dass nicht ausschließlich der Restperoxidgehalt den entscheidenden Faktor für die Alterungsstabilität darstellt.

Ein hoher Ethylengehalt von 70 % im EPDM führt einerseits zu erhöhten Vernetzungsdichten, andererseits mit steigender Alterungszeit und -temperatur zu einer Versprödung des Materials. EPDM mit einem geringeren Ethylengehalt von 48 % weist aufgrund der bevorzugten Reaktion des β -Zerfalls während der Vernetzung dagegen niedrigere Vernetzungsdichten auf, die zu einer Degradation bzw. zum Zerfließen des Materials führen.

Eine Erhöhung des Gehaltes der Dien-Komponente führt nur zu einem leicht abnehmenden Restperoxidgehalt, jedoch zu einem vergleichsweise überproportionalen Anstieg der

OIT-Werte. Die verbesserte thermisch-oxidative Beständigkeit wird folglich neben dem Restperoxidgehalt auch maßgeblich von der Konzentration der Dien-Komponente und der damit veränderten Mikrostruktur des Polymers beeinflusst. Dies konnte anhand von Untersuchungen an EPDM-Typen mit unterschiedlichen ENB-Gehalten nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Chemilumineszenz-Messungen und der weiteren Alterungsuntersuchungen zeigten die gute Alterungsbeständigkeit des VNB-EPDM (EPDM 3: amorph; 50 % Ethylengehalt; 3,0 % VNB) sowohl am Rohkautschuk als auch an den Vulkanisaten. Demgegenüber steht der hohe Restperoxidgehalt, der für alle VNB-EPDM-Systeme mittels der HPLC-UV detektiert wurde, welcher vermutlich auf die hohe Reaktivität der terminalen Doppelbindung der VNB-Komponente zurückzuführen ist. Damit zeigt sich erneut, dass sich nicht nur der Restperoxidgehalt sondern, wie an dieser Stelle deutlich wird, auch die Polymermikrostruktur auf die Alterungsstabilität auswirkt.

EPM weist die geringste Vernetzungsdichte und eine deutlich schlechtere Alterungsstabilität im Vergleich zu EPDM auf. Die geringe Vernetzungsdichte wird dadurch verursacht, dass ausschließlich Kombinationsreaktionen ablaufen, wohingegen Additionsreaktionen aufgrund der fehlenden Dien-Komponente nicht erfolgen können. Die schlechte Alterungsstabilität ist darauf zurückzuführen, dass EPM zwar keine oxidierbaren Doppelbindungen besitzt, jedoch dadurch anfälliger für Kettenspaltungsreaktionen ist. Dieser Mechanismus der Kettenspaltung schien bei den durchgeführten Untersuchungen bevorzugt aufzutreten, da sich die Materialien durch eine starke Klebrigkeit bis hin zur vollständigen Degradation auszeichneten.

Anhand von Spannungs-Dehnungs-Messungen konnte zusätzlich zu den Alterungsuntersuchungen der Einfluss der Dien-Komponente und der Polymermikrostruktur auch auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften aufgezeigt werden. Der Vergleich der ENB-EPDMs untereinander zeigt leicht erhöhte Spannungs-Dehnungs-Werte für den kristallinen EPDM, da die auch nach der Vulkanisation teilweise vorliegende Kristallinität als physikalische Vernetzung wirkt. Der VNB-EPDM weist die niedrigsten Reißdehnungs-Werte auf. EPM ist aufgrund der Struktur, der Reaktionsmechanismen und der draus resultierenden geringeren Vernetzungsdichte deutlich weicher und erzielt damit höhere Reißdehnungs-Werte als die EPDM-Typen.

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der EPDM-Vulkanisate verhalten sich unter Verwendung der drei Peroxide in Abhängigkeit von deren Funktionalität und Struktur annähernd identisch. Beim Alterungsverhalten dagegen zeigt die Verwendung vom bifunktionellen, aromatischen DIPP im Vergleich zum monofunktionellen, aromatischen DCP und zum bifunktionellen, aliphatischen DHBP die Tendenz zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit. Die Alterungsstabilität des DHBP ist dabei generell sehr gering. Die Struktur und die Funktionalität der Peroxide sind nicht die entscheidenden Faktoren bezüglich der Alterungsstabilität der Vulkanisate.

Eine Zunahme der Peroxid-Konzentration führt zu einer Steigerung der Anzahl von gebildeten Netzknoten und somit zur Abnahme der Reißdehnung. Die Vulkanisationszeiten nehmen mit steigender Peroxid-Konzentration erwartungsgemäß ab. Bei Zunahme des Peroxids ist zudem ein Trend der detektierten Restperoxidgehalte zu erhöhten Werten

erkennbar. Aufgrund dessen sowie der geänderten Netzknotenstruktur nehmen die OIT-Werte der untersuchten Systeme mit steigender Peroxid-Konzentration deutlich ab, die Alterungsbeständigkeit wird verringert.

Der Einsatz eines Coaktivators bewirkt eine deutliche Verbesserung der physikalischen Eigenschaften. Die zusätzliche Zugabe der Coaktivatoren TAIC und XP ergibt eine Erhöhung der Vernetzungsdichte, wohingegen der Austausch eines Peroxid-Anteils durch die gleiche Menge Coaktivator bei TAIC zu vergleichbaren und bei XP zu deutlich geringeren Vernetzungsdichten führt. Dieser Austausch zeigt anhand der Ergebnisse der Chemilumineszenz-Messungen eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit. Gründe für die bessere Alterungsbeständigkeit mit TAIC liegen darin, dass zum einen die eingesetzte Peroxid-Konzentration reduziert ist und dass zum anderen das TAIC bei der Vernetzungsreaktion mit in das Netzwerk eingebaut wird, welches dadurch eine bessere Stabilität erhält. Der Coaktivator XP führt mit Ausnahme des VNB-EPDM ebenfalls zu höheren OIT-Werten. Das System aus VNB-EPDM, Peroxid und TAIC ergab bei den durchgeführten Untersuchungen sowohl die besten thermisch-oxidativen als auch physikalischen Eigenschaften.

Das Alterungsschutzmittel TMQ führt trotz seiner Funktion als Radikalfänger nur zu einer minimalen Abnahme der Vernetzungsdichte. Dementsprechend ist kein Unterschied in den physikalischen Eigenschaften und den Vulkanisationszeiten zu erkennen. Ebenso sind die Restperoxidgehalte vergleichbar zum System ohne TMQ. Die Betrachtung der OIT-Werte zeigt dagegen deutlich eine signifikante Verbesserung der Alterungsbeständigkeit. Somit stellt das Alterungsschutzmittel von allen untersuchten Faktoren den größten Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit dar.

Mittels Indentormessungen konnten die unterschiedlichen Stadien, die das Material bei der Alterung durchläuft, verdeutlicht werden. Das Vulkanisat aus EPDM, Peroxid und TAIC wird durch den Einfluss der Alterungszeit und -temperatur weich, es kommt zu einer leichten Zunahme der Klebrigkeit, verursacht durch Kettenspaltungsreaktionen. Daraus resultiert eine Zunahme der Eindringtiefe von der Indentornadel in das Material. Mit weiterer Alterungszeit wird das Material spröde, dies führt zu einer geringeren Eindringtiefe der Indentornadel. Die Werte der Eindringtiefe korrelieren gut mit den entsprechenden Änderungen der Reißdehnung in Abhängigkeit des Alterungsstadiums.

Die Umgebungsatmosphäre hat einen starken Einfluss auf das Alterungsverhalten. So läuft die Alterung unter reiner Sauerstoffatmosphäre sieben Mal schneller ab als die Alterung unter Luft. Unter Stickstoff und einer daraus resultierenden Unterdrückung der Oxidationsreaktion ergeben sich keine Änderungen der physikalischen Eigenschaften und auch keine Oxidation innerhalb von 24 Stunden.

Die Methoden "Relaxationszeit-NMR" und "Gleichgewichtsquellung" wurden hinsichtlich einer Eignung für die Bestimmung der Vernetzungsdichten von gealterten Proben unter-

sucht. Aufgrund der ansteigenden Polarität der Materialien während der fortschreitenden Oxidationsreaktion sind beide Methoden allerdings nicht geeignet. Aus diesem Grund konnten diesbezüglich keine weiteren zielführenden Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Korrelation zwischen den Vulkanisationszeiten, den Halbwertszeiten der Peroxide und den erhaltenen OIT-Werten zeigt, dass kein zwingender Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit und der Alterungsbeständigkeit besteht. Dies lässt sich damit begründen, dass die Halbwertszeiten nur den Mechanismus der Peroxid-Zersetzung während der Vernetzungsreaktion beschreiben. Die Vorhersage einer optimalen Vulkanisationszeit nur anhand der Halbwertszeiten ist daher nicht möglich.

Die Untersuchung zum Einfluss der Reaktionsprodukte aus der Vernetzung auf das Alterungsverhalten hat zum einen gezeigt, dass der Temperprozess zu einer deutlichen Reduzierung der Reaktionsprodukte im Vulkanisat führt. Zum anderen konnte an Vulkanisaten, die im Umluftwärmeschrank getempert, anschließend gealtert und charakterisiert wurden, kein Unterschied im Alterungsverhalten sowie in den physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu ungetemperten Proben festgestellt werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktionsprodukte der peroxidischen Vernetzung selbst keinen nennenswerten Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit ausüben. Beim Temperprozess ist allerdings darauf zu achten, dass eine zu hohe Temperatur, die Alterungsvorgänge initiieren und beschleunigen kann, vermieden werden sollte.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte, dem Restperoxidgehalt, den Vulkanisationsparametern, der EPDM-Mikrostruktur, der Peroxid-Struktur und -Konzentration sowie dem Einsatz von Coaktivatoren und eines Alterungsschutzmittels in Bezug auf das Alterungsverhalten dargestellt werden.

Für ein weiteres vertiefendes Verständnis der Alterungsprozesse müssten Mischungen und Vulkanisate mit zuvor mittels Soxhlet-Extraktion extrahiertem Polymer (Entfernung des Polymerstabilisators) hergestellt werden. Anschließend sollten die gleichen Untersuchungen (Lagerung im Umluftwärmeschrank, Chemilumineszenzmessungen) wie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden. Nur dadurch kann der vollständige Einfluss der Stabilisatoren ausgeschlossen werden. Voruntersuchungen sind mit einem System von extrahiertem ENB-EPDM mit 5 phr DCP bereits durchgeführt worden. Die Chemilumineszenz-Untersuchungen ergaben OIT-Werte von 0 Minuten. Daraus ergibt sich die Frage, wie sich der ansonsten stabile VNB-EPDM unter diesen Bedingungen verhalten würde.

Es müssten weitere systematische Untersuchungen mit dem Coaktivator XP durchgeführt werden, da der erhöhte Restperoxidgehalt im Vergleich zum TAIC wahrscheinlich verhindert, dass die Alterungsbeständigkeit ein vergleichbares Niveau erreicht, wie durch den Einsatz von TAIC erzielt wird. Eine Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus des Coaktivators XP wäre an dieser Stelle hilfreich. Über die Coaktivatoren TAIC und XP hinaus sollten zudem Alterungsuntersuchungen mit Coaktivatoren vom Typ 1, z. B. TRIM, durchgeführt werden.

Der Einfluss weiterer Mischungsbestandteile wie Ruß, andere Füllstoffe oder Weichmacher auf das Alterungsverhalten sollte charakterisiert werden. Diese Komponenten greifen nicht direkt in die Vernetzungsreaktion ein und wurden daher in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Jedoch ist die Untersuchung des Einflusses dieser Bestandteile auf die Alterung in Abhängigkeit der betrachteten Parameter (u. a. EPDM-Typ, Dien-Komponente, Peroxid-Struktur) aus anwendungstechnischer Sicht wichtig, damit geprüft werden kann, ob die erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit auch auf praxisrelevante Mischungen übertragbar sind.

Mit der Kombination aus VNB-EPDM, Peroxid und TAIC ergibt sich ein System mit sehr guten Alterungseigenschaften. Dementsprechend müsste der Zusatz eines Alterungsschutzmittels wie TMQ Elastomere mit hervorragenden physikalischen und thermisch-oxidativen Eigenschaften ergeben. Die systematische Charakterisierung des Alterungsverhaltens dieses Systems wäre allerdings durch das TMQ erschwert, da dieses die Alterungsreaktionen über einen langen Zeitraum verhindert. Für die praktische Anwendung wäre die Untersuchung dieses System wiederum sinnvoll, um eine alterungsoptimierte Mischung entwickeln zu können.

7 Experimentelles

7.1 Verwendete Materialien

Für die Untersuchungen wurden folgende Polymer-Typen eingesetzt:

EPDM 1: amorph, 48 % Ethylengehalt, Dien-Komponente: 4,5 % Ethylidennorbornen

EPDM 2: kristallin, 70 % Ethylengehalt, Dien-Komponente: 4,5 % Ethylidennorbornen

EPDM 3: amorph, 50 % Ethylengehalt, Dien-Komponente: 3,0 % Vinylidennorbornen

EPDM 4: amorph, 58 % Ethylengehalt, Dien-Komponente: 4,5 % Dicyclopentadien

EPDM 5: amorph, 55 % Ethylengehalt, Dien-Komponente: 4,3 % Ethylidennorbornen

EPM: amorph, 52 % Ethylengehalt

HNBR: 34 % ACN-Gehalt, max. 0,9 % RDB, ML1+4@100°C: 70

EVA: semi-kristallin, 40 % Vinylacetat-Gehalt

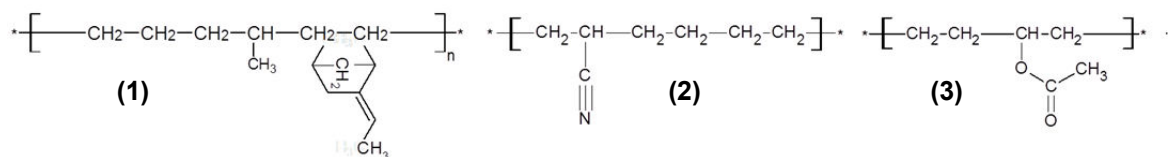


Abbildung 7-1: Strukturformeln von (1) EPDM (ENB-Typ), (2) HNBR, (3) EVA

Die verwendeten Peroxid-Typen und die entsprechenden Eigenschaften sind in Tabelle 7-1 dargestellt.

Tabelle 7-1: Eigenschaften der verwendeten Peroxide [90]

Abkürzung Peroxid	DCP	DIPP	DHBP
Chemische Bezeichnung	Dicumylperoxid	Di-(tert-butylperoxyisopropyl-benzol	2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.butylperoxyhexan
Handelsname	Perkadox-BC FF	Perkadox-14 FF	Trigonox 101
Vulkanisationstemperatur / °C	170	175	175
$t_{1/2}$ / s (T= 170°C)	124	213	256
Funktionalität	monofunktionell	bifunktionell	bifunktionell
Chemische Struktur	aromatisch	aromatisch	aliphatisch
Form	Kristalle	Flocken	flüssig

Abbildung 7-2 zeigt die Strukturformeln der verwendeten Peroxide.

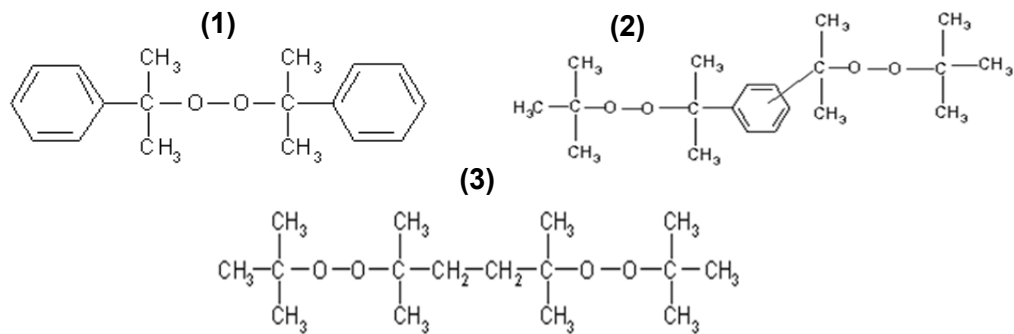


Abbildung 7-2: Strukturformeln der eingesetzten Peroxide: (1) DCP, (2) DIPP, (3) DHBP

Als Coaktivatoren wurden die folgenden beiden Typen eingesetzt:

XP 1584/HT 600 DL²¹: Experimental-Product (XP), reaktives, funktionalisiertes Organosiloxan, Pulver auf einem Kieselsäureträger; Wirkstoffgehalt: 70 %

TAC/TAIC²²: TAC/TAICROS DL 70, Triallyl(iso)cyanurat, Pulver auf einem Kieselsäureträger; Wirkstoffgehalt: 70 %

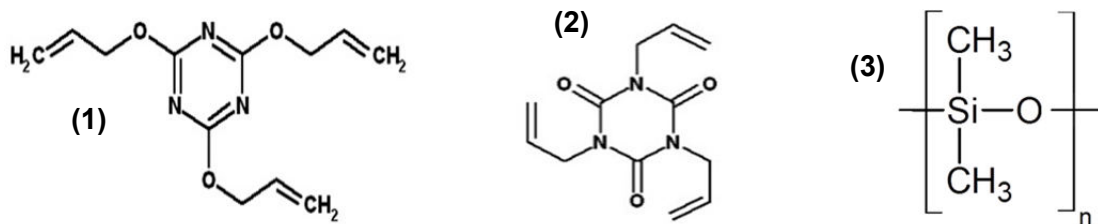


Abbildung 7-3: Strukturformeln der Coaktivatoren: (1) TAC, (2) TAIC, (3) (Polydimethyl)siloxan

Als Alterungsschutzmittel wurde verwendet:

TMQ: 2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline, polymerisiert

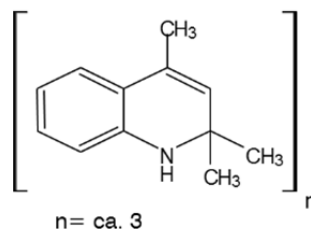


Abbildung 7-4: Strukturformel des Alterungsschutzmittels TMQ

²¹ Hersteller: Schill und Seilacher "Struktol" AG

²² Hersteller: Evonik Industries AG

7.2 Probenherstellung

Mischungen, Mischprozess und Vulkanisationsbedingungen:

Die Mischungsherstellung erfolgte für alle Proben unter den gleichen Bedingungen. In einem Innenmischer Haake Rheomix 600 bzw. 3000 OS der Firma Thermo Scientific mit Banburry Rotoren wurden bei einer Starttemperatur von 50°C und einer Rotorgeschwindigkeit von 50 Umdrehungen/min im ersten Schritt das Polymer vorgelegt und für 2 Minuten mastifiziert. Dann erfolgte die Zugabe von Peroxid und je nach Mischung von Coaktivatoren oder Alterungsschutzmittel. Die Mischzeit betrug 6 Minuten und die Endtemperatur ca. 115°C. Abschließend wurde die Mischung auf einer Walze der Firma Troester bei einem Walzenspalt zwischen 1 mm und 2 mm bei 16 bzw. 20 Umdrehungen/min für 2 Minuten homogenisiert und abgekühlt (Walzentemperatur: 25°C).

Die Herstellung der Vulkanisate erfolgte in einer elektrisch beheizten Vulkanisationspresse WLP63/3,5/3 von Wickert & Söhne. Die Mischungen wurden je nach Art der folgenden Untersuchung zu 1 mm und 2 mm dicken Platten sowie teilweise zu 6 mm dicken Kreisen gepresst und auf die mittels des Vulkameters (Kapitel 7.3.1) erhaltenen Vernetzungszeiten plus eine Minute pro Millimeter Plattendicke vulkanisiert. Der Pressvorgang erfolgte bei einem Pressdruck von 300 bar und bei einer Vulkanisationstemperatur von 170°C bei Verwendung der drei Peroxide.

7.3 Bestimmung der Vernetzungsdichten und -effizienzen

7.3.1 Rheometrie

Für die Bestimmung der Vernetzungszeiten und der Kenndaten der Reaktionskinetik wurde ein MDR 2000E Vulkameter der Firma Alpha Technologies verwendet. Die isothermen Messungen wurden mit einer Probenmenge von ca. 5 mg der Kautschukmischung bei einer Temperatur von 170°C bzw. 175°C durchgeführt. Die Deformation beträgt 1,5° mit einer Frequenz von 1 Hz.

7.3.2 Quellungsuntersuchungen

Die Proben (Dreifachbestimmung) wurden in Toluol, somit in einem chemisch verträglichen Lösungsmittel, bei Raumtemperatur bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes (~ 5 Tage) gequollen. Für die Berechnung der Vernetzungsdichte mittels der Flory-Rehner Gleichung wurde ein mittlerer χ -Faktor von 0,4 [113, 184] und eine Dichte des EPDM von 0,867 g/cm³ [185] angenommen.

7.3.3 Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Relaxationszeitmessung wurde von der 2 mm dicken Probe jeweils ein Streifen abgeschnitten und in ein NMR-Messröhrchen geschoben. Dieses Röhrchen wurde anschließend im NMR-Gerät platziert, dass zuvor auf die entsprechende Messtemperatur aufgeheizt wurde.

Die Messungen wurden gemäß folgender Parametern durchgeführt:

Gerät:	Vernetzungsdichtespektrometer XLDS-15 (Hersteller: IIC Innovative Imaging Corp. K. G.)
Messtemperatur:	80°C
Anregung (Hahn-Echo):	90° Hochfrequenzpuls P90: materialspezifisch: 2,8 - 3,2 µs 180° Hochfrequenzpuls P180: materialspezifisch: 4,7 - 5,4 µs
Resonanzfrequenz ^1H :	15 MHz
Feldstärke B_0 :	0,35 T
Repetitionszeit RD:	350 - 450 ms
Anz. Datenpunkte d. Signalabfalls:	1024
Dwell Time (Digitalisierung):	20 µs
Tau:	7,5 ms
Anzahl Experimente mit unterschiedlichen τ -Zeiten:	NE = 64
Anzahl Scans pro Experiment NE:	NS = 8

Die Auswertung der erhaltenen Relaxationszeitkurven erfolgte hinsichtlich der T_{21} - und der T_{22} -Werte. Die Messkurven weisen einen bi-exponentiellen Verlauf auf. Mittels der Fit-Funktion der Software werden der T_{21} - und der T_{22} -Wert ermittelt. Die Beweglichkeit der Polymerketten wird durch den T_{21} -Wert, die Beweglichkeit der niedermolekularen Anteile mittels des T_{22} -wertes wiedergegeben. Dabei gilt, je kleiner die T_{21} - und T_{22} -Werte sind, desto steifer ist die Polymerkette, desto höher ist die Vernetzungsdichte. Für die Ergebnisse in dieser Arbeit hat nur die Beweglichkeit der Polymerkette und somit der T_{21} -Wert eine wichtige Bedeutung. Dieser Wert wird daher allgemein als T_2 beschrieben. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit werden in den erhaltenen Ergebnissen die reziproken T_2 -Werte dargestellt. Das heißt, je größer T_2^{-1} , desto geringer ist die Beweglichkeit der Ketten.

7.4 Mechanische Untersuchungen

7.4.1 Spannungs-Dehnungs-Prüfungen

Zur Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von Vulkanisaten zum Vergleich der Mischungsrezeptur sowie zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens der im Umluftwärmeschrank gealterten Proben wurden Zugversuche nach DIN 53504 durchgeführt. Dazu wurden je 5 Schulterzugstäbe der Größe S2 der Proben aus den gepressten 2 mm Vulkanisatplatten ausgestanzt und mit einer Universalprüfmaschine Zwick 1445 bei Normklima nach DIN EN ISO 139 (23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit) geprüft. Nach dem Anfahren einer Vorkraft von 0,5 N wurden die Proben mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min bis zum Bruch gedehnt und dabei die Kraft und die Längenänderungen gemessen.

Die erhaltene Spannungs-Dehnungs-Kurve sowie die dazugehörigen Werte der Zugfestigkeit und der Reißdehnung wurden entsprechend des Versuches ausgewertet.

7.4.2 Druckverformungsrest

Die Bestimmung der Druckverformungsresteigenschaften der unterschiedlichen Materialien erfolgte nach DIN ISO 815 - 1 bei Raumtemperatur (RT) und erhöhten (70°C und 130°C) Temperaturen. Dazu wurden je Material 5 zylindrische Scheiben aus den gepressten 6 mm Vulkanisatkreisen ausgebohrt und die exakte Dicke der Probe bestimmt. Die Probekörper eines Materials wurden dann in gleichmäßigen Abständen angeordnet und zusammen mit den Distanzstücken (Verformung von 25 %) zwischen die Druckplatten der Verformungseinrichtung gelegt. Dann wurde die Spannvorrichtung so geschlossen, dass die Druckplatten gleichmäßig zusammengepresst werden, bis sie Kontakt mit den Distanzstücken haben. Abschließend erfolgt die Lagerung bei Raumtemperatur bzw. im Wärmeschrank. Nach Ablauf der Prüfzeit wurden die Verschraubungen sofort gelöst, die Probekörper auf einer Holzunterlage gelagert und nach einer Erholungszeit von 30 ± 3 min bei Normaltemperatur ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) die Dicke bestimmt. Nach der Dickenbestimmung wurde von allen fünf Probekörpern der DVR nach folgender Formel bestimmt und der Mittelwert gebildet [186].

$$\text{DVR} = \left(\frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \right) \cdot 100\% \quad (7.1)$$

mit

h_0 = Ausgangsdicke des Probekörpers / mm

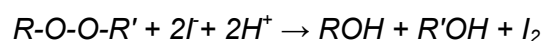
h_1 = Dicke des Probekörpers nach Erholung / mm

h_s = Höhe des Distanzstückes / mm

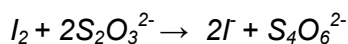
7.5 Bestimmung des Restperoxidgehaltes

7.5.1 Titration

Die Bestimmung des Restperoxidgehaltes mittels Titration erfolgte nach ISO 14932 [181]. Für die Probenpräparation wurden die zu untersuchenden Proben vier Tage kalt in Toluol extrahiert. Das Eluat wurde anschließend in einer inerten Atmosphäre mit 50 ml Essigsäure und 3 ml destilliertem Wasser, welches 6 g Natriumiodid enthält, 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Hierbei erfolgen die Oxidation des Iodids zu Iod sowie die Spaltung des Peroxids und die daraus resultierende Bildung von Alkohol.



Nach 30 Minuten erhitzen unter Rückfluss erfolgte mittels eines Eisbads die sofortige Abkühlung (für 5 Minuten) der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur²³. Im nächsten Schritt wurde die Reaktionslösung mit 100 ml Wasser verdünnt und abschließend das freigesetzte Iod mit einer Standard-Natriumthiosulfat-Lösung titriert und das verbrauchte Volumen bestimmt.



Für die Ermittlung des Blindwertes wurde das genannte Verfahren wiederholt, jedoch nur mit einer Rohkautschukprobe, die kein Peroxid beinhaltet.

Um Peroxid-Typ unabhängige Werte zu erhalten, ist ein Korrekturfaktor einzuführen, der die strukturbedingten unterschiedlichen Reaktivitäten und Nebenreaktionen der Peroxide ausgleicht. Der Gehalt von Alkyl-Peroxiden wird durch die Multiplizierung des aktiven Sauerstoffgehaltes mit der molekularen Masse und dem Peroxid-spezifischen Faktor erhalten. Dazu wurde folgende Formel angewendet [181]:

$$A_{AA} = \frac{(V_3 - V_{b3}) \times N \times f_P \times M_3 \times 100}{m_3 \times n_3 \times 2} \quad (7.2)$$

mit

V_3 = Volumen von Natriumthiosulfatlösung Volumen / cm³ (Probe)

V_{b3} = Volumen von Natriumthiosulfatlösung Volumen / cm³ (Blindwert)

N = Normalität der Natriumthiosulfatlösung / mol/L

f_P = spezifischer Peroxidfaktor / -

M_3 = Molare Masse des untersuchten Peroxids / g/mol

m_3 = Probenmasse / g

n_3 = Anzahl der Peroxidgruppen des untersuchten Peroxids

7.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Messungen der Differentialleistungskalorimetrie wurden mit einem MDSC-Gerät von TA-Instruments durchgeführt. Es wurde mit einer Heizrate von 10°C/min in einem Temperaturbereich von 35°C bis 300°C gemessen. Die Probeneinwaage betrug ca. 8 mg. Es wurde die Reaktionsenthalpie einer Probe gegen eine Referenz (leerer Aluminiumtiegel) im genannten Temperaturbereich gemessen.

²³ Das Wasser wird zur Reaktion hinzugegeben, um als Anionenfänger Nebenreaktionen zwischen Iodid und Abspaltungsprodukten des Peroxids zu verhindern. Die anschließende sofortige Abkühlung der Reaktionsmischung soll Nebenreaktionen zwischen dem freigesetzten Iod und den Abbauprodukten des Peroxids verhindern und vermeiden, dass Iod durch Verdampfen verloren geht.

7.5.3 Hochdruck-Flüssigchromatographie

Vor der HPLC-Messung wurden die Proben zuvor vier Tage in Methanol (HPLC-Qualität) kalt extrahiert. Für die Bestimmung des Restperoxidgehaltes wurde eine HPLC der Firma Finnigan Surveyor mit einem PDA Plus Detector (UV-Detektor mit $\lambda = 220$ nm), einem Autosampler Plus sowie einer C Plus Pumpe verwendet. Die Trennung der Substanzen erfolgte auf einer *RP*-Macherey-Nagel Säule (4.6 Nucleosil 100-3 C18). Folgender Gradient wurde bei einer Flussrate von 0,7 ml/min verwendet: Methanol/Wasser: 0 - 15 min: 60/40, 15 - 30 min: 100/0, 30 - 35 min 60/40. Der interne Standard war Di-tert.-butylbenzol mit einer Konzentration von 25 ppm. Die Auswertung erfolgte über den Quotienten aus der Fläche des Peroxids und des internen Standards.

7.6 Charakterisierung des Alterungsverhaltens

7.6.1 Wärmeschranklagerung

Für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens wurden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten in Umluftwärmeschränken gelagert. Der Temperatur- und Zeitbereich wurde in Abhängigkeit der jeweiligen Probe gewählt. Dazu wurden je Probe 3 - 5 Schulterzugstäbe der Größe S2 aus den gepressten 2 mm Vulkanisatplatten ausgestanzt, mit einem Baumwollfaden an einem Gitterrost aufgehängt und diese im Wärmeschrank unter den gewählten Bedingungen (T, t) gelagert. Entsprechend der gewünschten Alterungsdauer wurden die gealterten Zugstäbe entnommen.

7.6.2 Infrarot-Spektroskopie

Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens der EPDM-Compounds bzw. deren Oberflächen wurde die IR-Spektroskopie mit einer speziellen Variante der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) angewandt (ATR-FT-IR-Spektroskopie).

Das zu charakterisierende Probenmaterial wurde auf einen Diamant-Kristall gepresst und der Infrarotstrahl des ATR-FT-IR-Spektrometers durch die Stirnseite des Kristalls auf die Probenoberfläche geführt, wobei die Strahlung geringfügig in die Oberfläche des Probenmaterials eindringt und Atomgruppierungen zu Schwingungen anregt. Vom reflektierten (abgeschwächten) Strahl lässt sich folglich, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie ein Absorptionsspektrum registrieren. Dieses ist durch Banden (Signale) gekennzeichnet, die in Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen bzw. funktionelle Gruppen charakteristisch sind.

Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Interpretation bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren. Die Höhen der IR-Banden können nicht direkt miteinander verglichen werden, daher wurde ein Bandenverhältnis aus der gebildeten Carbonylschwingung (C=O) bei 1714 cm^{-1} , die ein deutliches Anzeichen für die Oxidation ist, sowie der CH_3/CH_2 -Schwingung des Polymers bei 2920 cm^{-1} gebildet. Die unterschiedlichen Banden einer ungealterten und gealterten Probe sind in Abbildung 7-5 dargestellt. Das verwendete Gerät ist ein Nicolet Nexus.

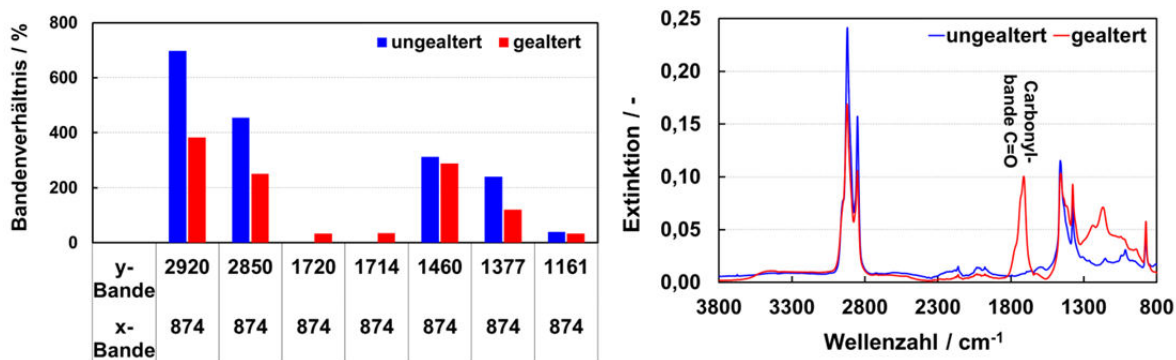


Abbildung 7-5: Erläuterung zur Auswertung des Bandenverhältnisses mittels der ATR-FT-IR-Spektroskopie

7.6.3 Spannungs-Dehnungs-Prüfungen nach der Alterung

Die Durchführung der Spannungs-Dehnungs-Messungen der durch Wärmeschranklagerung gealterten Proben erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie in Kapitel 7.4.1 beschrieben.

7.6.4 Extraktion

Die Bestimmung der Summe der extrahierbaren Bestandteile erfolgte durch die Soxhlet-Extraktion in 20 ml Methanol. 500 mg des zerkleinerten Materials wurden in eine Glasfritte eingewogen, einer 24 stündigen Extraktion unterzogen und das extrahierte Material nach vollständigem Verdampfen des Extraktionsmittels zurückgewogen. Die Kolben mit den Extrakten wurden fest verschlossen und im Kühlschrank aufbewahrt.

7.6.5 Chemilumineszenz

Die Chemilumineszenz-Messungen (CL) wurden an einem Chemilumineszenz Analyzer CL 400TM der Firmen ATLAS und MSS Elektronik GmbH durchgeführt. Für die Probenpräparation wurde ein 1 mm dicker Kreis mit einem Durchmesser von 3,5 mm aus den Vulkanisatplatten ausgestanzt. Die Einwaage betrug somit 10 - 12 mg. Die Probe wurde dann in einen Aluminiumtiegel gelegt und dieser auf dem Probenhalter in der Chemilumineszenz platziert. Anschließend wurde das System mit einer Linse luftdicht verschlossen, die Kammer geschlossen und die Messung gestartet. Die Aufheizphase erfolgte in einer Stickstoff- und die Testphase in einer Sauerstoffatmosphäre (Gasvordruck: $6,9 \pm 2,0$ kPa). Die Standardmesstemperatur lag bei 130°C (isotherm). Abweichend wurden auch Messungen bei 120°C durchgeführt und Proben mit Alterungsschutzmitteln wurden im Bereich von 140° - 160°C vermessen. Nach erhaltenem Signal wurde die Messung gestoppt. Zur Auswertung des OIT-Wertes wurde mittels der Software eine Tangente an die erhaltene Kurve angelegt und aus dem Schnittpunkt mit der X-Achse (Zeit) der OIT-Wert bestimmt.

7.6.6 Indentormessungen

Für die Indentormessungen werden die gealterten 2 mm dicken Zugstäbe mittels eines Klebestreifens an der Probenhalterung befestigt, um ein Verrutschen der Probe zu verhindern. Mittels der Automatik erfolgt das Antasten, Eindringen und Herausziehen der Tastnadel in den ungealterten und gealterten Zugstab. Dabei wird der gesamte Eindringverlauf der Tastspitze in das Material registriert und die aufgetretenen Wege und Kräfte werden kontinuierlich erfasst. Aus den erhaltenen Daten wird die Eindringtiefe in Abhängigkeit des Materials, der Alterungszeit und der -temperatur ermittelt und mit der entsprechenden Reißdehnung verglichen. Zur Durchführung der Indentormessungen wurden folgende Parameter benutzt:

Nadelgeometrie:	Radius der Spitze = 25 µm (Hartmetall)
Maximale Tastkraft:	5 mN
Geschwindigkeit der Messkraft:	0,6 mN pro Sekunde (0 mN bis 5 mN)
Anzahl der Messungen pro Probepunkt:	3
Anzahl der Messstellen pro Probe:	5

7.7 Einfluss der Reaktionsprodukte

7.7.1 Temper-Prozess

Zur Bestimmung des Einflusses der Reaktionsprodukte wurden je Probe 2 Schulterzugstäbe der Größe S2 aus den gepressten 2 mm Vulkanisatplatten bei einer Temperatur von 80°C für 2 und 4 Stunden in einem Umluftwärmeschrank gelagert.

7.7.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wird mit einem Thermogravimetrischen Analysator TGA 2950 CE der Firma TA Instruments durchgeführt. Das Probenmaterial wird mit einer Einwaage von 15 mg einem Temperaturprogramm von 20°C bis 750°C mit der Heizrate von 10°C/min (bis 500°C unter Stickstoff); 20°C/min (ab 500°C unter synthetischer Luft) unterworfen. Der Spülgasstrom der Wäge- und Ofenkammer betrug 60 ml/min.

Die Auswertung erfolgte mittels der Auswertesoftware. Damit wurde der Gewichtsverlust über der Temperatur dargestellt und die Höhen der Stufen in der Kurve bestimmt. Die erste Stufe entspricht dem Anteil der leichtflüchtigen und niedermolekularen Bestandteile, die zweite der Zersetzung des Polymers und die dritte somit der Rest dem Verkokungsrückstand. Die Angaben erfolgen jeweils in Gewichtsprozent.

7.7.3 Head-Space-Gaschromatographie (mit Massendetektor)

Mit Hilfe der Head-Space-Probenaufgabe wurden flüchtige Bestandteile der Kautschukmischungen gaschromatographisch bestimmt. Das Probenmaterial (ca. 250 mg) wurde in ei-

nem verschlossenen Probengläschen bis 145°C erhitzt und die gasförmige Probe aus dem Dampfraum über der Matrix in das gaschromatographische System injiziert.

Zur Durchführung der Head-Space-GC-MS-Analyse wurden folgende Parameter benutzt:

GC:	HP 6890 Serie II
Detektor:	HP-Massenselektiver Detektor
Säule:	60 m Kapillarsäule Sil8-MS
Injektortemperatur:	250°C
Säulentemperatur:	40°C, 4 min, isotherm, Heizrate 10°C/min, 280°C, isotherm
Temperierung :	Headspace-Sampler, 145°C, 3 h
Trägergas:	Helium

Die Auswertung der Massenspektren erfolgte durch Vergleichsspektren, Vergleiche mit der Spektrenbibliothek (interne DIK-Bibliothek, Wiley- und NIST-Bibliothek) sowie mit Standards.

7.7.4 Gaschromatographie mit Massendetektor

Die Analyse der mittels Soxhlet-Extraktion (Kapitel 7.6.4) hergestellten Extrakte erfolgte mit der GC-MS-Analyse unter folgenden Parametern:

GC:	Agilent 6890N
Detektor:	Agilent 5971 Massenselektiver Detektor
Säule:	60 m Kapillarsäule Sil8-MS
Injektortemperatur:	250°C
Säulentemperatur:	60°C, 2 min, isotherm, Heizrate 10°C/min, 280°C, isotherm
Trägergas:	Helium, 1 ml/min
Probenaufgabe:	1 µl, Split 1:10

Die Auswertung der Massenspektren erfolgte auch hier mittels Vergleichsspektren, Vergleiche mit der Spektrenbibliothek (interne DIK-Bibliothek, Wiley- und NIST-Bibliothek) sowie mit Standards.

8 Anhang

Zu Kapitel 4.1.1: Bedingungen der peroxidischen Vernetzungsreaktion

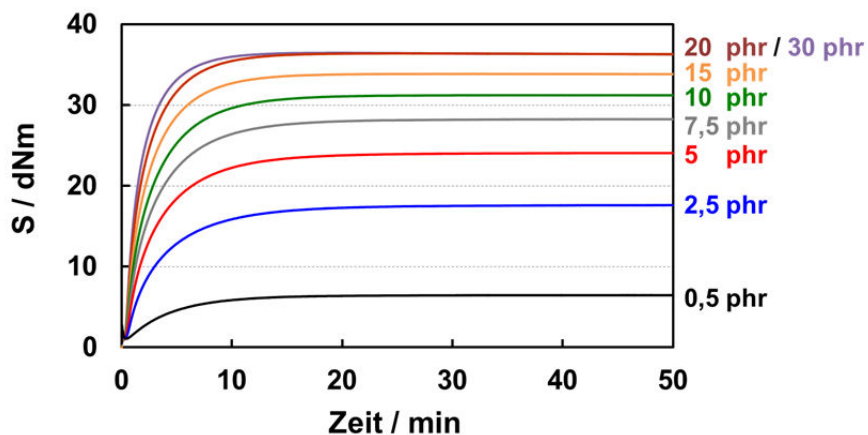


Abbildung 8-1: Variation der DCP-Konzentration in EPDM 5 – Darstellung der Rheometerkurven

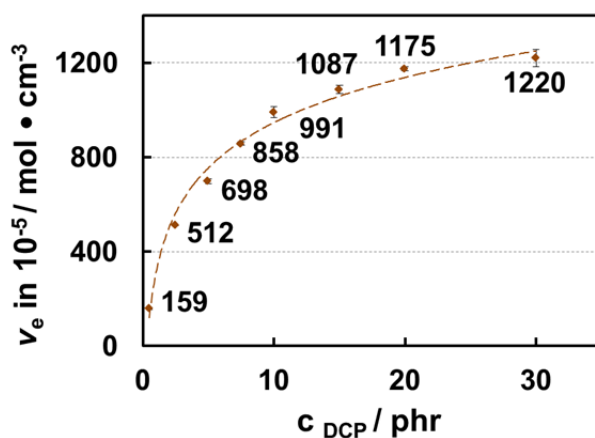


Abbildung 8-2: Variation der DCP-Konzentration in EPDM 5 (t_{90}) – Ergebnisse der Quellungsuntersuchungen

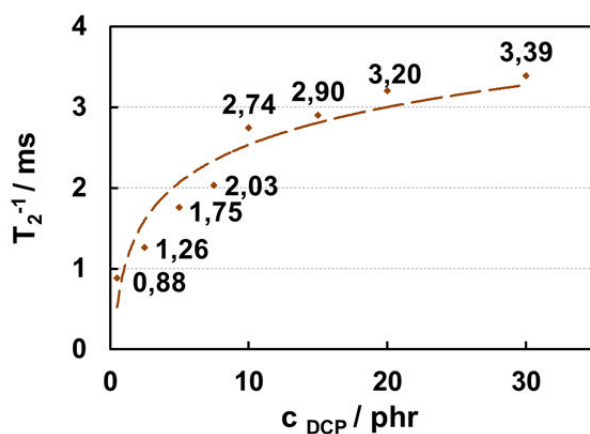


Abbildung 8-3: Variation der DCP-Konzentration in EPDM 5 (t_{90}) – Ergebnisse der Relaxationszeit-NMR-Messungen

Zu Kapitel 4.1.3: Einfluss der Dien-Komponente auf die Vernetzungsdichte**Tabelle 8-1: Vernetzungszeiten (t_{90}) in min in Abhängigkeit der Dien-Komponente (5 phr DCP)**

	0 % Dien	3,0 % VNB	4,5 % ENB	4,5 % DCPD
t_{90} / min	6,3	4,3	7,3	9,0

Zu Kapitel 4.1.4: Einfluss des ENB-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte**Tabelle 8-2: Vernetzungszeiten (t_{90}) in min in Abhängigkeit des ENB-Gehaltes (5 phr DCP)**

	0 % Dien	2,3 % ENB	4,5 % ENB	9,0 % ENB	11,0 % ENB
t_{90} / min	6,3	5,5	7,3	8,5	9,0

Zu Kapitel 4.1.9: Vergleich der Polymer-Typen und deren Einfluss auf die Vernetzungsdichte**Tabelle 8-3: Vernetzungszeiten (t_{90}) in min in Abhängigkeit des Polymer-Typs (5 phr DCP)**

	EPM	ENB-EPDM	HNBR	EVA
t_{90} / min	6,3	7,3	4,4	7,3

Zu Kapitel 4.6.1: Einfluss der Vernetzungszeit

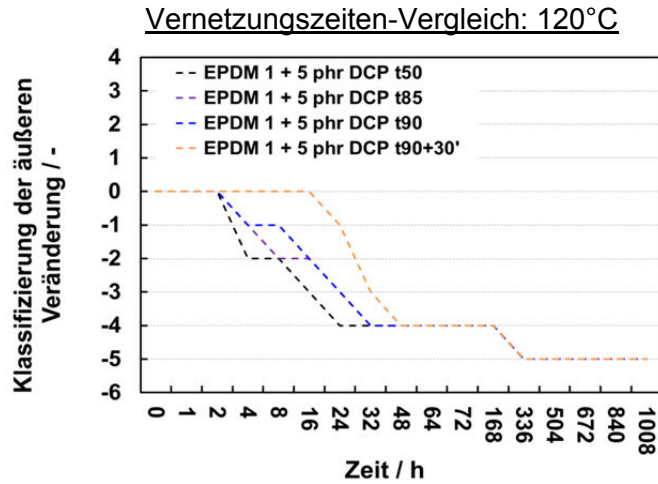


Abbildung 8-4: Klassifizierung der äußeren Veränderung bei Vernetzungszeiten von t_{50} , t_{85} , t_{90} sowie $t_{90+30'}$ bei $T=120^\circ\text{C}$

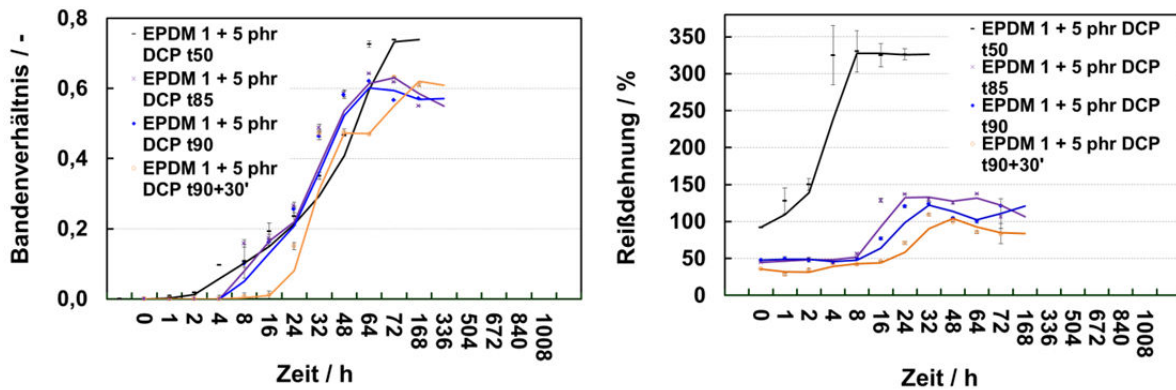


Abbildung 8-5: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH_2 (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte bei Vernetzungszeiten von t_{50} , t_{85} , t_{90} sowie $t_{90+30'}$ bei $T=120^\circ\text{C}$

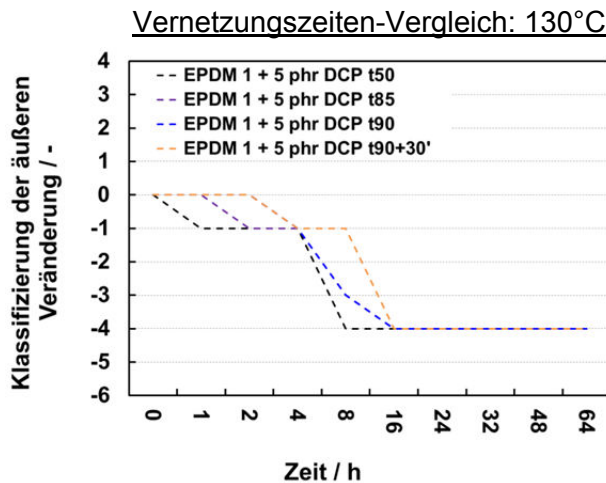


Abbildung 8-6: Klassifizierung der äußeren Veränderung bei Vernetzungszeiten von t_{50} , t_{85} , t_{90} sowie $t_{90+30'}$ bei $T=130^\circ\text{C}$

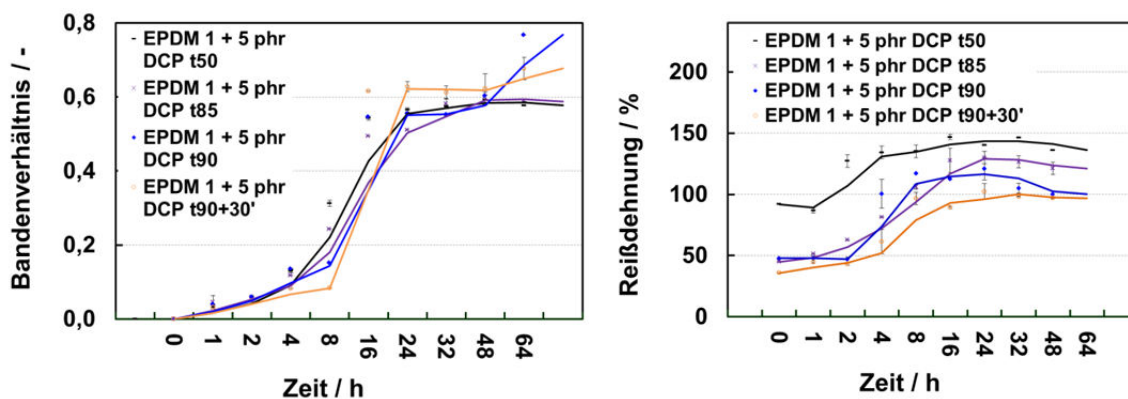


Abbildung 8-7: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte bei Vernetzungszeiten von t₅₀, t₈₅, t₉₀ sowie t_{90+30'} bei T= 130°C

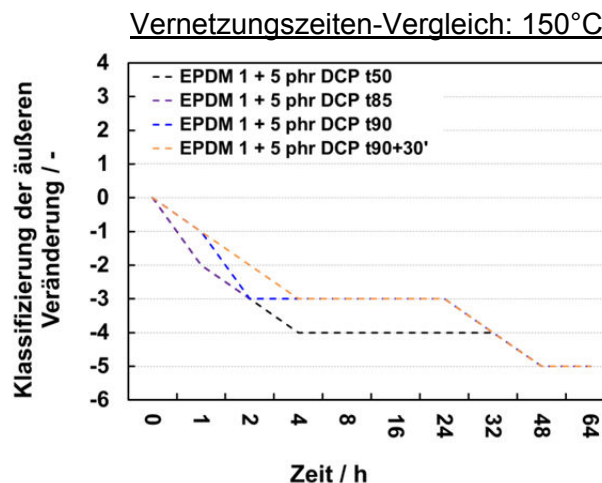


Abbildung 8-8: Klassifizierung der äußeren Veränderung bei Vernetzungszeiten von t₅₀, t₈₅, t₉₀ sowie t_{90+30'} bei T= 150°C

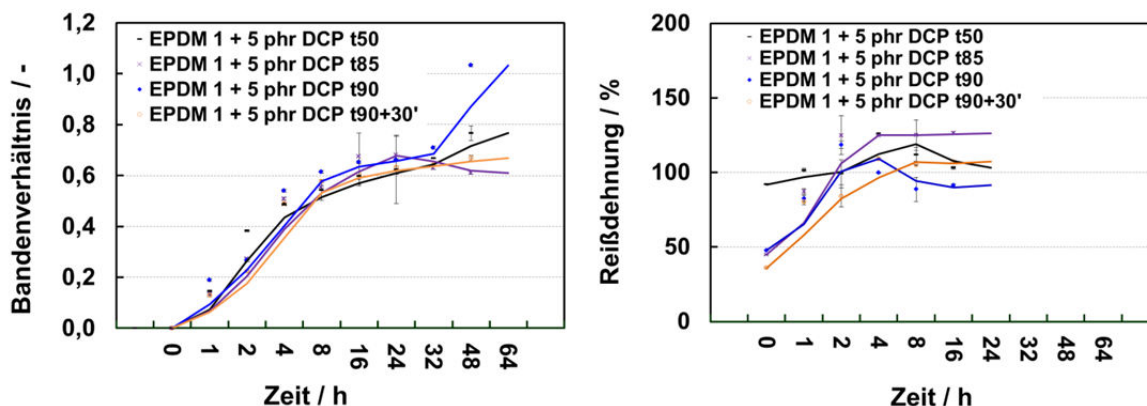


Abbildung 8-9: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte bei Vernetzungszeiten von t₅₀, t₈₅, t₉₀ sowie t_{90+30'} bei T= 150°C

Zu Kapitel 4.7.1: Einfluss der EPDM-Mikrostruktur

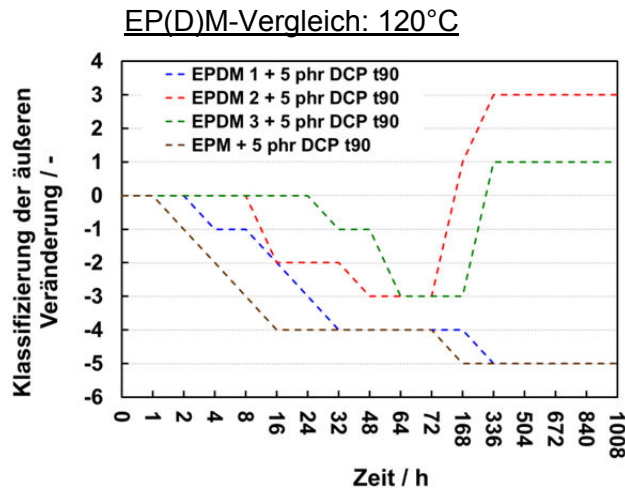


Abbildung 8-10: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM bei T= 120°C

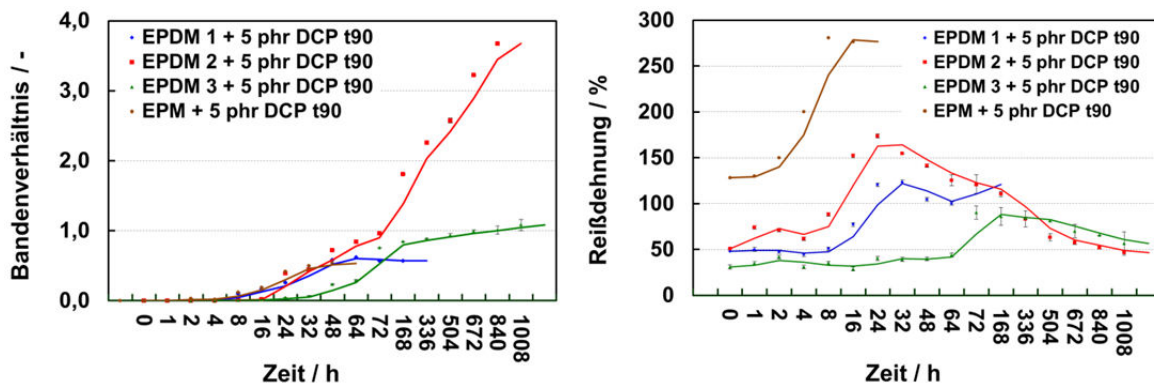


Abbildung 8-11: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM bei T= 120°C

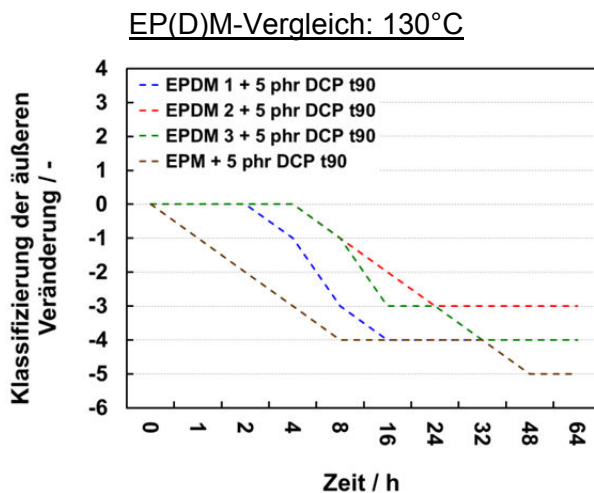


Abbildung 8-12: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM bei T= 130°C

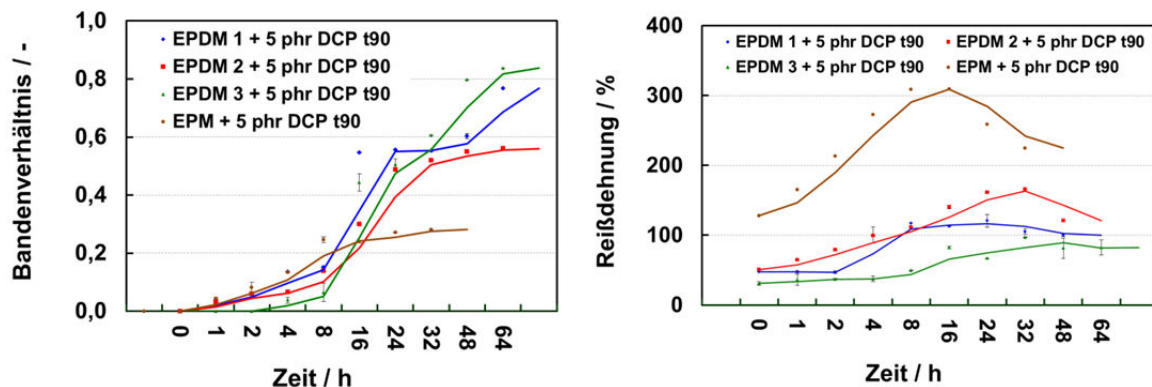


Abbildung 8-13: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM bei $T= 130^\circ C$

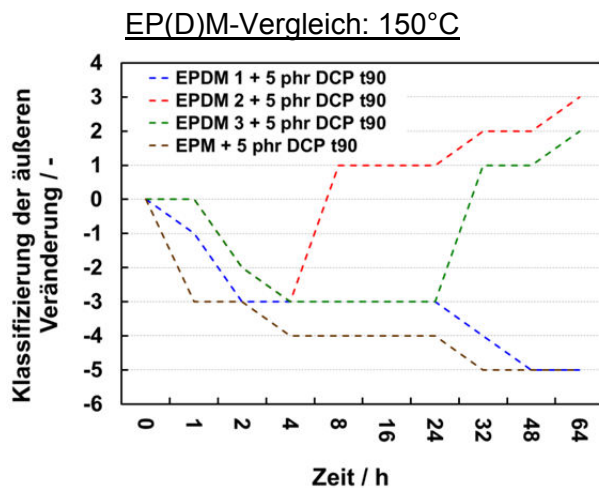


Abbildung 8-14: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM bei $T= 130^\circ C$

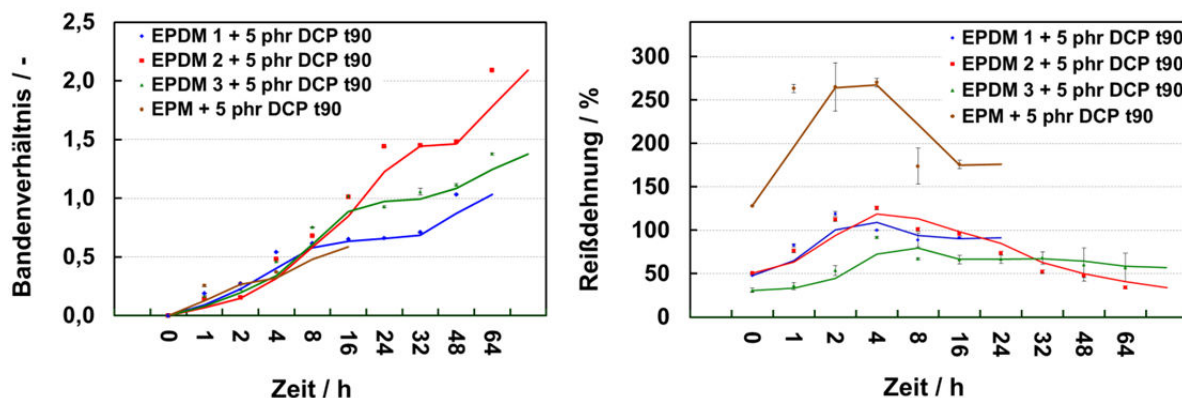


Abbildung 8-15: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3 sowie EPM bei $T= 150^\circ C$

Zu Kapitel 4.8.1: Einfluss der Peroxid-Funktionalität und -Struktur

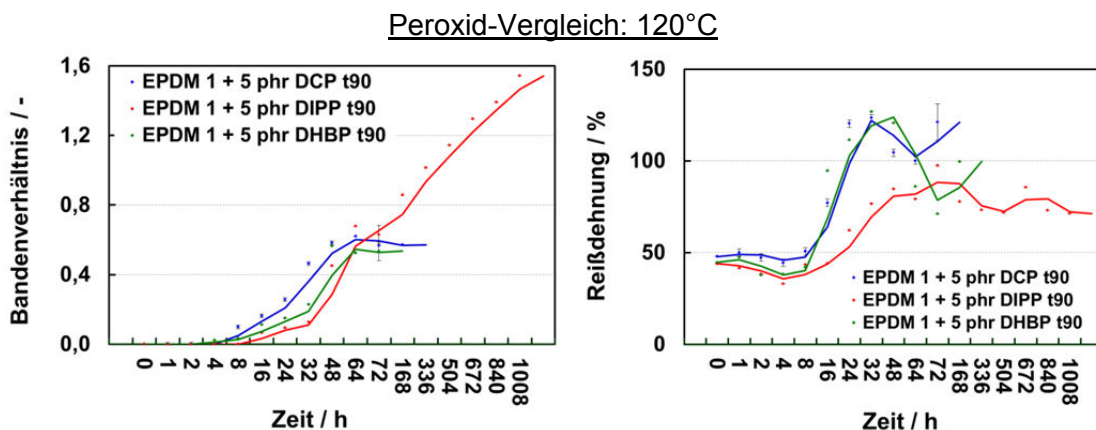


Abbildung 8-16: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von DCP, DIPP und DHBP in EPDM 1 (t₉₀) bei T= 120°C

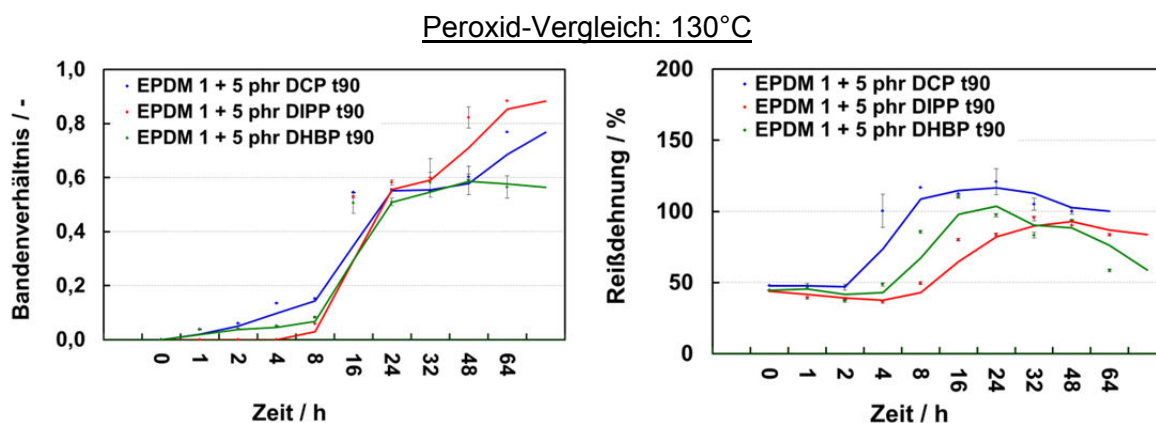


Abbildung 8-17: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von DCP, DIPP und DHBP in EPDM 1 (t₉₀) bei T= 130°C

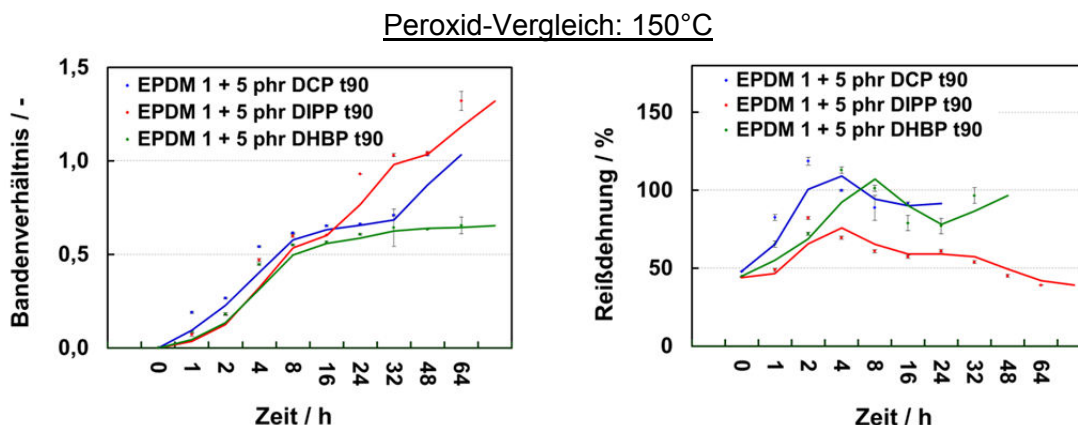


Abbildung 8-18: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate von DCP, DIPP und DHBP in EPDM 1 (t₉₀) bei T= 150°C

Zu Kapitel 4.8.2: Einfluss der Peroxid-Konzentration

Tabelle 8-4: OIT-Werte der EPDM 1- Vulkaniste unter Variation der DCP-Konzentration

$c_{(DCP)} / \text{phr}$	t_x / min	OIT / min
0,5 phr	9,5	439 ± 5
1 phr	9,3	156 ± 2
2,5 phr	8,3	67 ± 10
5 phr	7,3	18 ± 5
10 phr	6,0	14 ± 4

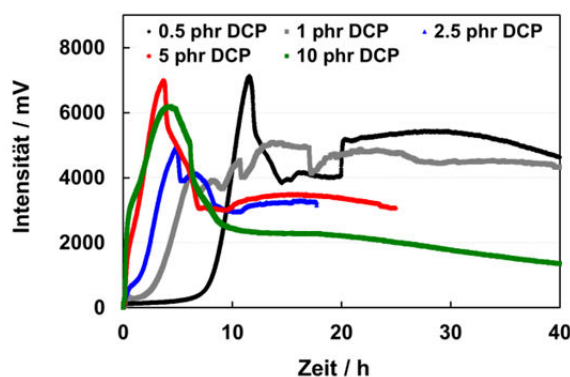
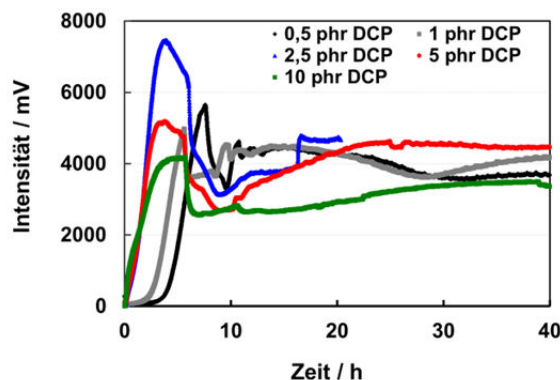
Abbildung 8-19: Variation der Peroxid-Konzentration – Chemilumineszenz-Kurven von EPDM 1 und x phr DCP (t_{90})

Tabelle 8-5: OIT-Werte der EPDM 2 Vulkaniste unter Variation der DCP-Konzentration

$c_{(DCP)} / \text{phr}$	t_x / min	OIT / min
0,5 phr	9,4	278 ± 25
1 phr	8,4	219 ± 17
2,5 phr	7,5	41 ± 9
5 phr	6,5	12 ± 10
10 phr	6,0	0 ± 0

Abbildung 8-20: Variation der Peroxid-Konzentration – Chemilumineszenz-Kurven von EPDM 2 und x phr DCP (t_{90})

Zu Kapitel 4.9.1: Einfluss der Coaktivator-Struktur

Tabelle 8-6: OIT-Werte des Systems von EPDM 3 und DIPP mit Coaktivatoren

DIPP-Konzentration / phr	Vulkanisationszeit / min	OIT / min
2,5 phr DIPP	9,5	337 ± 6
5 phr DIPP	8,5	178 ± 11
2,5 phr DIPP + 2,5 phr TAIC	10,4	823 ± 3
2,5 phr DIPP + 2,5 phr XP	9,4	377 ± 10

Tabelle 8-7: OIT-Werte des Systems von EPDM 1 und DHBP mit Coaktivatoren

DHBP-Konzentration / phr	Vulkanisationszeit / min	OIT / min
2,5 phr DHBP	15,2	128 ± 11
5 phr DHBP	13,3	13 ± 5
2,5 phr DHBP + 2,5 phr TAIC	14,5	108 ± 9
2,5 phr DHBP + 2,5 phr XP	15,5	120 ± 13

Coaktivator-Vergleich: 120°C

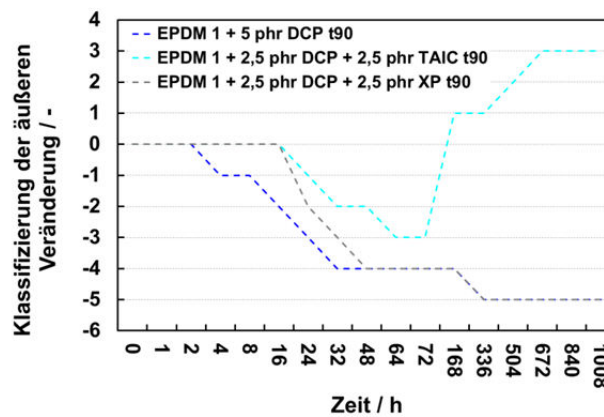


Abbildung 8-21: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei $T=120^{\circ}\text{C}$

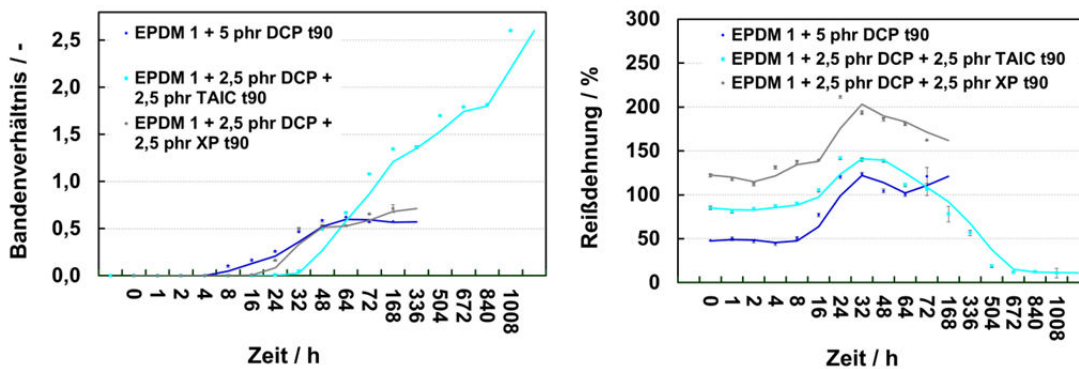


Abbildung 8-22: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $\text{C=O}/\text{CH}_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei $T=120^{\circ}\text{C}$

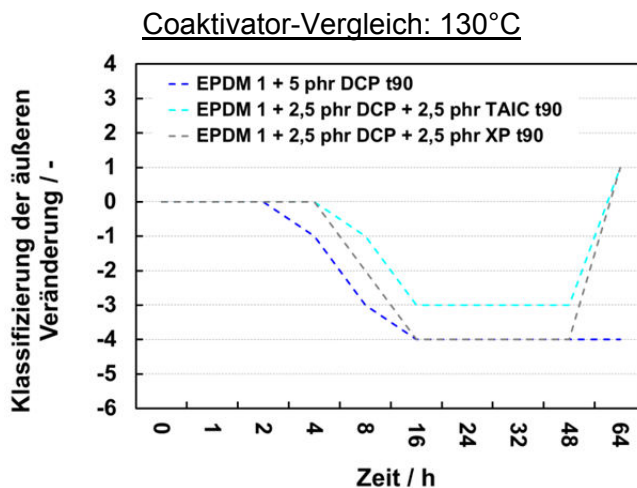


Abbildung 8-23: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei $T= 130^{\circ}\text{C}$

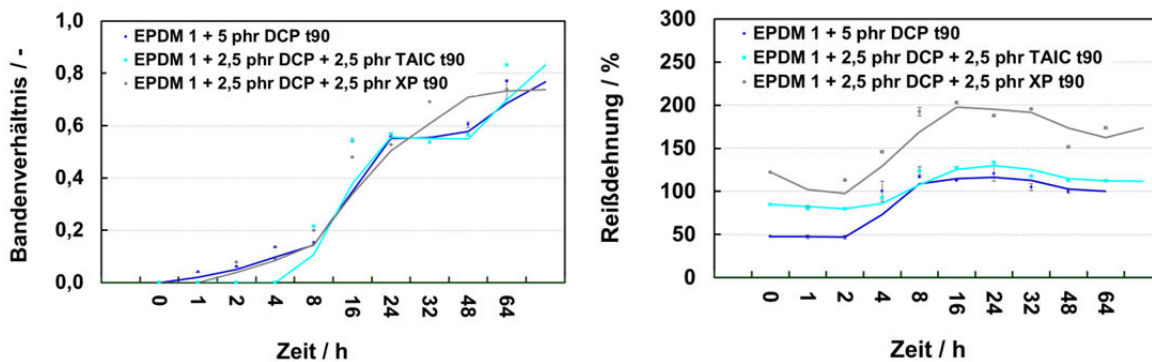


Abbildung 8-24: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei $T= 130^{\circ}\text{C}$

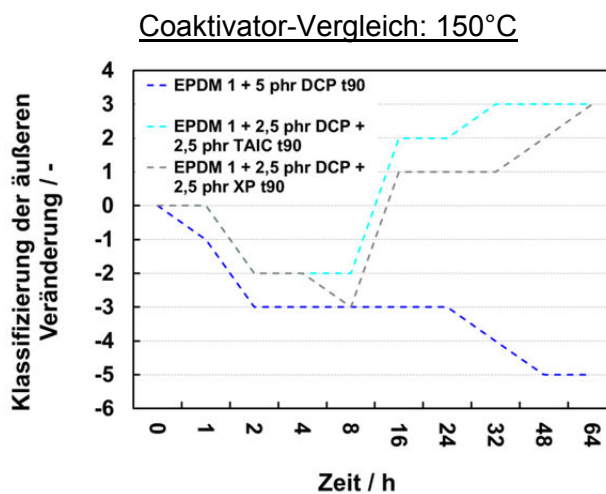


Abbildung 8-25: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t_{90}) bei $T= 150^{\circ}\text{C}$

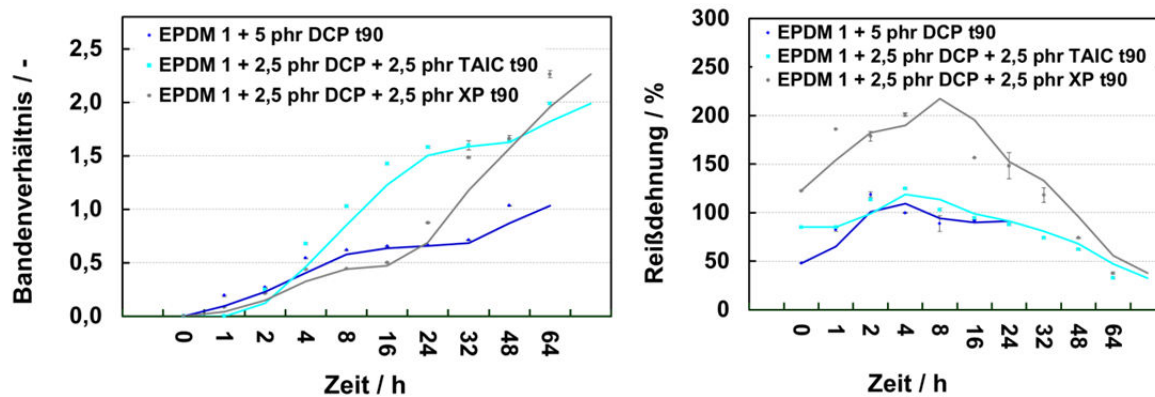


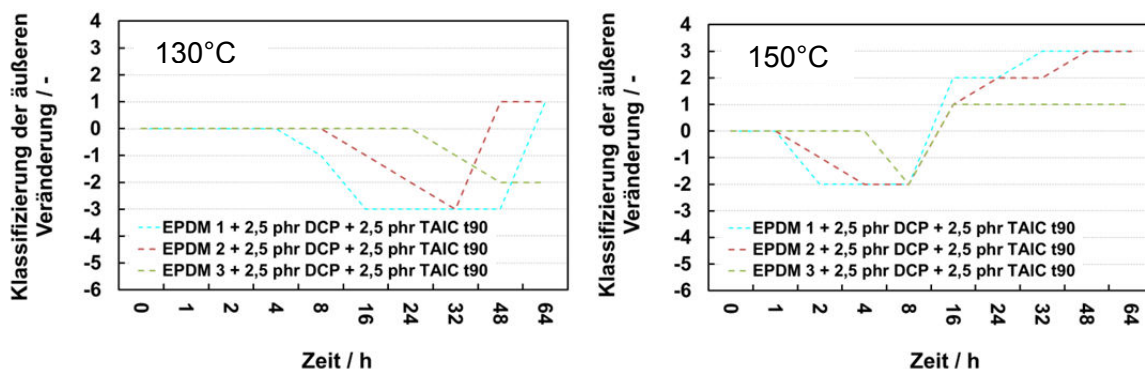
Abbildung 8-26: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate ohne Coaktivator sowie mit TAIC / XP in EPDM 1 (t₉₀) bei T= 150°C

Zu Kapitel 4.9.2: Einsatz von TAIC unter Variation des EPDM-Typs

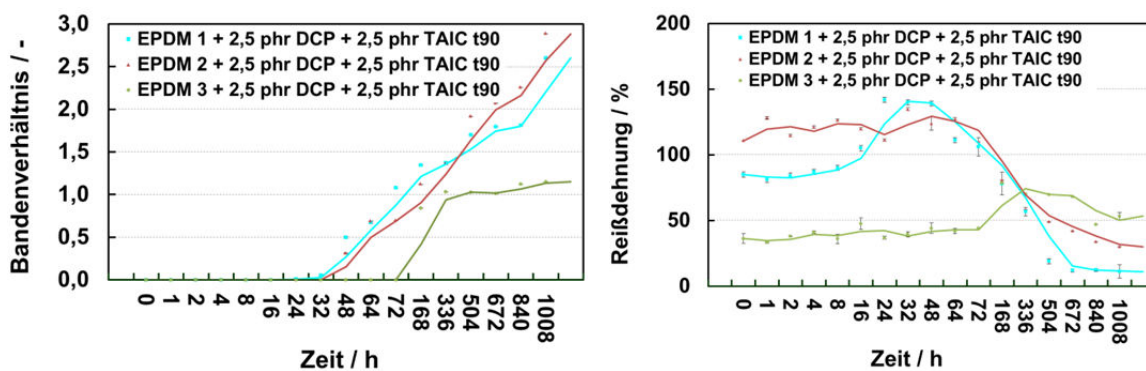
Tabelle 8-8: Vernetzungszeiten (t_{90}) in min in Abhängigkeit des EPDM-Typs (2,5 phr DCP + 2,5 phr TAIC)

	EPDM 1	EPDM 2	EPDM 3	EPDM 4	EPM
t_{90} / min	7,5	5,4	6,3	8,1	4,3

TAIC-EPDM-Vergleich: 130°C und 150°C

Abbildung 8-27: Klassifizierung der äußeren Veränderung der Vulkanisate von EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC (t_{90}) bei $T = 130^\circ\text{C}$ und 150°C

TAIC-EPDM-Vergleich: 120°C

Abbildung 8-28: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte von EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC (t_{90}) bei $T = 120^\circ\text{C}$

TAIC-EPDM-Vergleich: 130°C

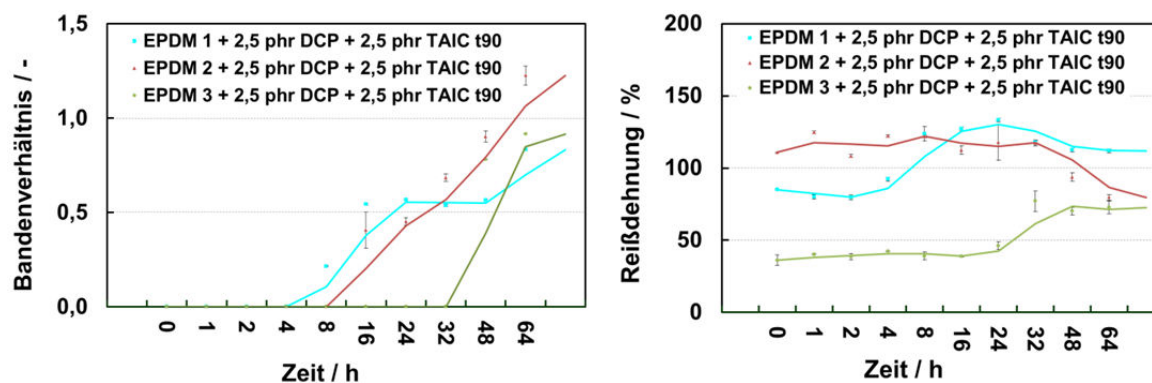


Abbildung 8-29: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte von EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC (t₉₀) bei T= 130°C

TAIC-EPDM-Vergleich: 150°C

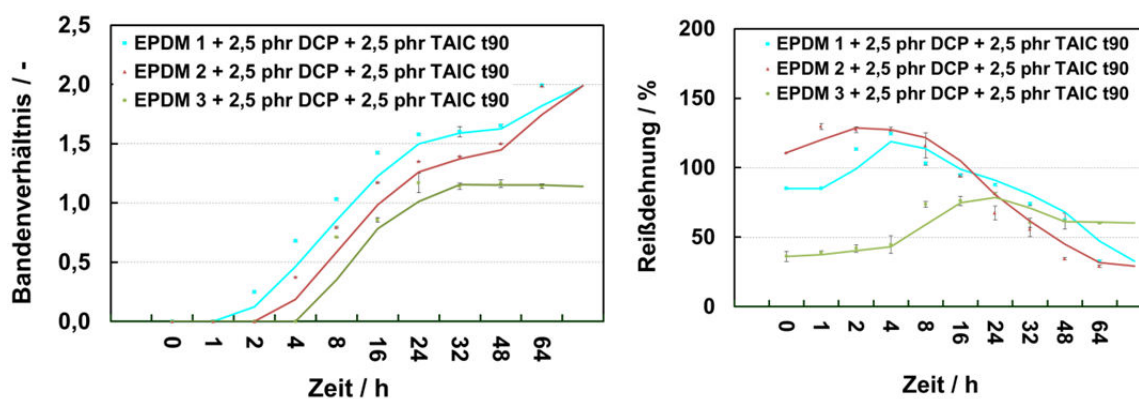


Abbildung 8-30: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte von EPDM 1, EPDM 2 und EPDM 3 mit 2,5 phr DCP und 2,5 phr TAIC (t₉₀) bei T= 150°C

Zu Kapitel 4.10.1: Einfluss bei Verwendung des Alterungsschutzmittels TMQ

ASM und Referenz-Vergleich: 120°C

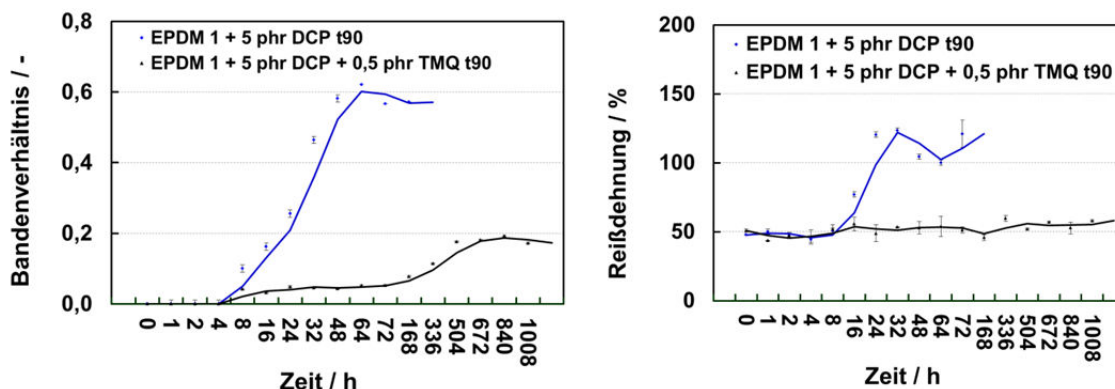


Abbildung 8-31: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate mit und ohne TMQ (5 phr DCP in EPDM 1, t_{90}) bei $T= 120^\circ C$

ASM und Referenz-Vergleich: 130°C

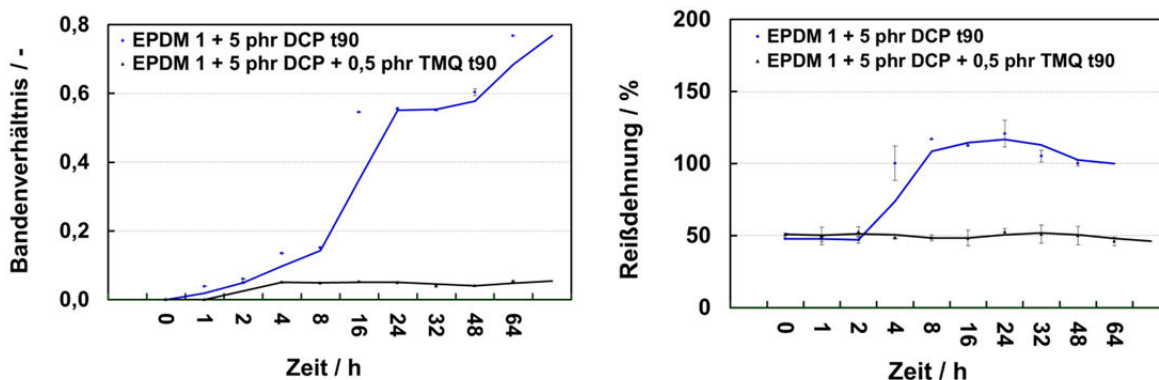


Abbildung 8-32: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate mit und ohne TMQ (5 phr DCP in EPDM 1, t_{90}) bei $T= 130^\circ C$

ASM und Referenz-Vergleich: 150°C

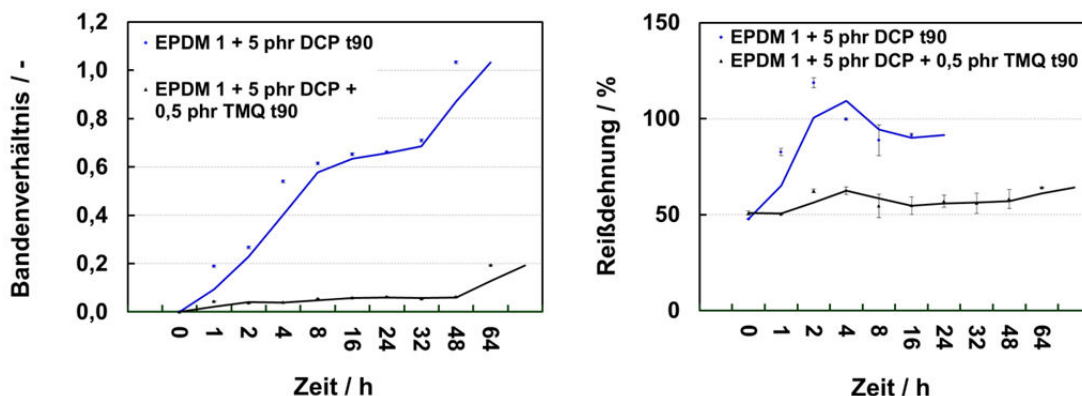


Abbildung 8-33: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse $C=O/CH_2$ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der Vulkanisate mit und ohne TMQ (5 phr DCP in EPDM 1, t_{90}) bei $T= 150^\circ C$

Zu Kapitel 4.15.1: Bestimmung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte

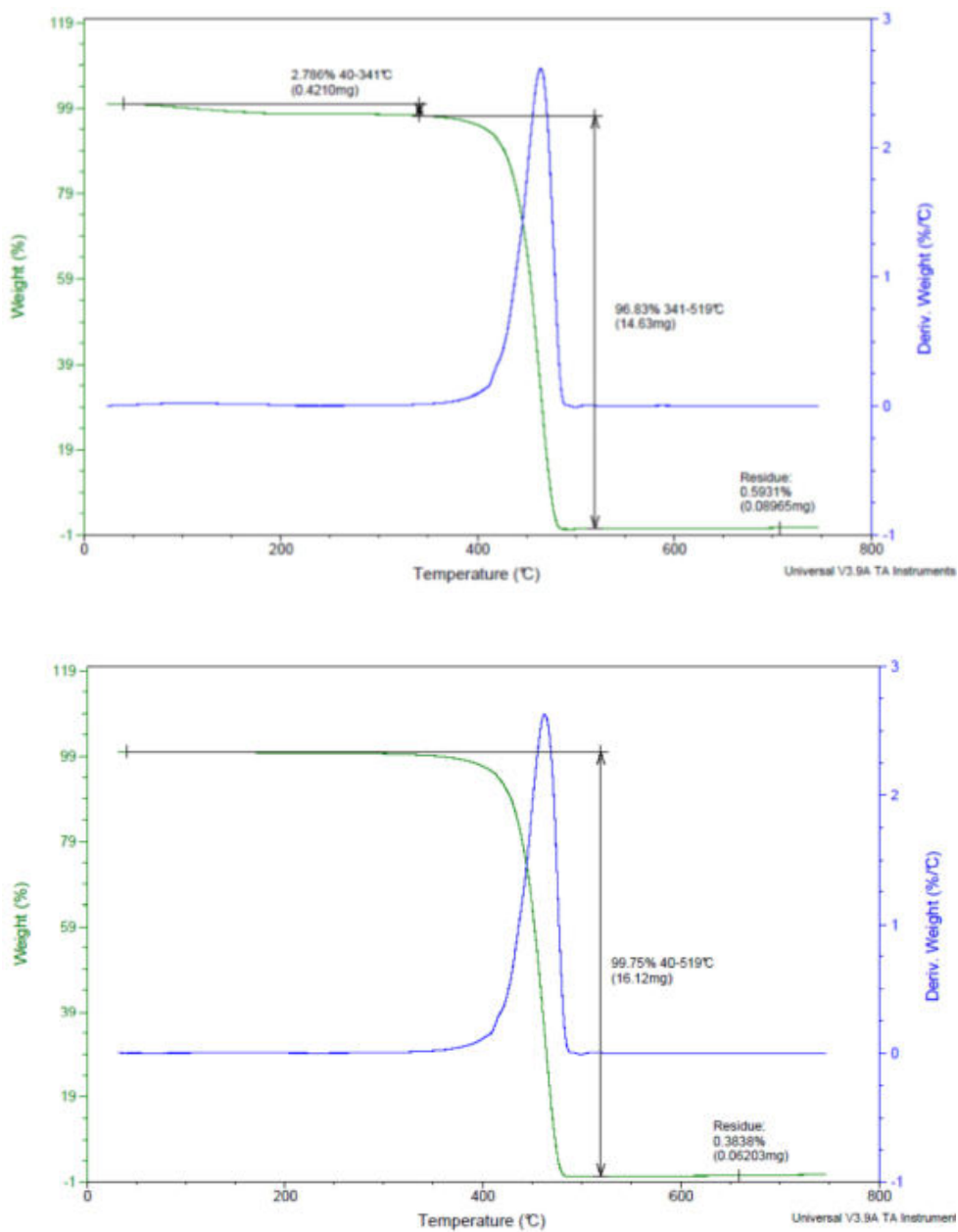


Abbildung 8-34: Thermogramme 5 phr DCP t_{90} , oben: 0 Stunden getempert; unten: 4 Stunden getempert

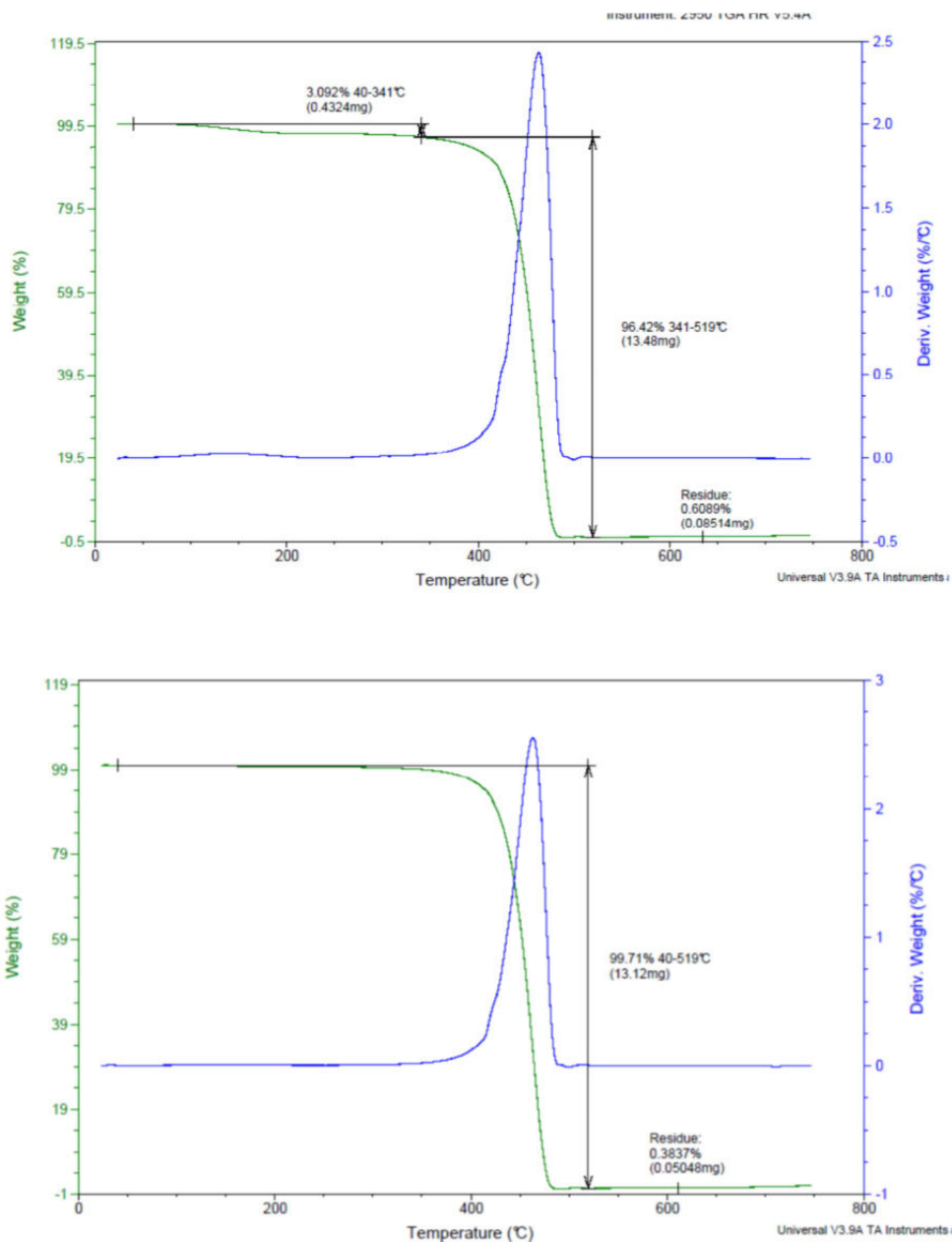


Abbildung 8-35: Thermogramme 5 phr DIPP t_{90} , oben: 0 Stunden getempert; unten: 4 Stunden getempert

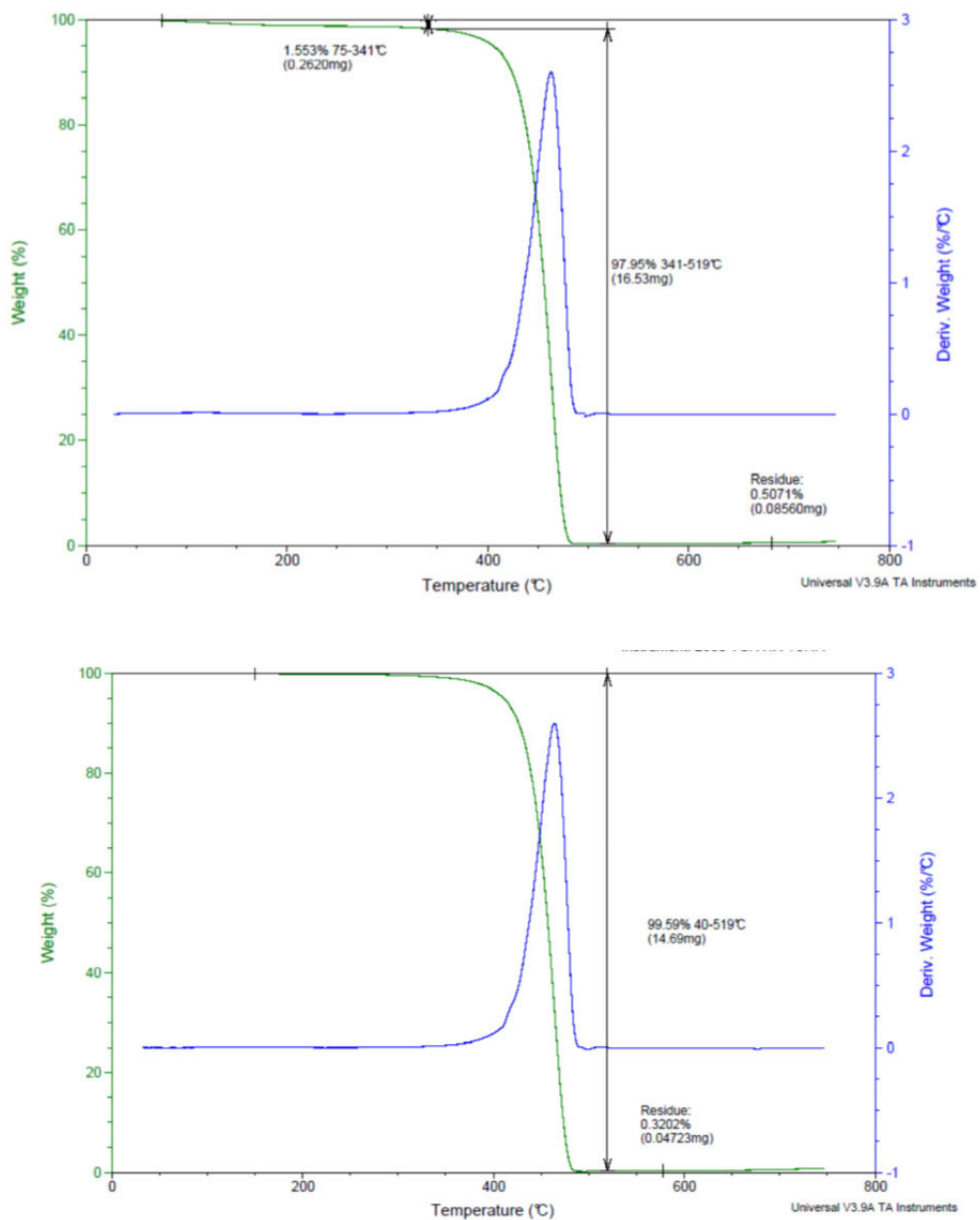


Abbildung 8-36: Thermogramme 5 phr DHBP t_{90} , *oben*: 0 Stunden getempert; *unten*: 4 Stunden getempert

Tabelle 8-9: Anteil der extrahierbaren Bestandteile der getemperten Proben

Probe	Temperaturzeit / h	Differenz nach Auswaage / g	Extrahierbare Bestandteile / %
DCP t ₉₀	0	0,0170	3,41
	2	0,0066	1,32
	4	0,0029	0,59
DCP t _{90+30'}	0	0,0172	3,27
	2	0,0035	0,70
	4	0,0020	0,40
DIPP t ₉₀	0	0,0120	2,38
	2	0,0067	1,34
	4	0,0033	0,66
DIPP t _{90+30'}	0	0,0100	1,89
	2	0,0040	0,80
	4	0,0033	0,66
DHBP t ₉₀	0	0,0840	1,68
	2	0,0038	0,76
	4	0,0017	0,35
DHBP t _{90+30'}	0	0,0073	1,40
	2	0,0011	0,22
	4	0,0014	0,19

Tabelle 8-10: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus den Chromatogrammen der DCP-Vulkanisate mittels HS-GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz
3,98	Acetaldehyd
4,20	Ethanol
4,32	2-Methylbutan
4,43	Aceton
4,46	Ameisensäure
4,70	tert-Butanol
4,84	Isobutyleneoxid
5,02	1-Propanol
5,06	2-Methyl-propanal
5,14	2-Methoxy-2-methyl-propan
5,12	verzweigte Alkane
5,52	Essigsäure
5,52	Butanon
5,61	3-Methylfuran
5,88	2-Ethoxy-2-methylpropan
6,04	2,2-Dimethyl-oxetan
6,31	2-Methyl-2-butanol
6,40	2-Methyl-2-propen-1-ol
6,73	Benzol
7,20	2-Pentanon
7,48	2-Ethyl-2-pentanon
7,63	2,5-Dimethylfuran
7,81	2,4-Dimethylfuran
8,42	Allylacetat
9,13	Toluol
9,38	2,4-Pentandion
9,57	2-Hexanon
9,79	3-Hexen-2-on
9,87	Hexanal
10,92	4-Methyl-2-hexanon
11,17	2-Butanon
11,33	Ethylbenzol
11,85	2-Heptanon
12,05	Butyroaceton
12,63	2,5-Hexandion
13,53	Benzaldehyd
13,69	Phenol
13,84	α -Methylstyrol
14,07	2-Propenyloxy-benzol
14,60	Essigsäurephenylester
15,01	6-Methyl-2-heptanon
15,37	α -Methyl-benzenmethanol
15,52	Acetophenon
15,85	α -Cumylalkohol
16,10	2-Methyl-2-phenyl-oxiran

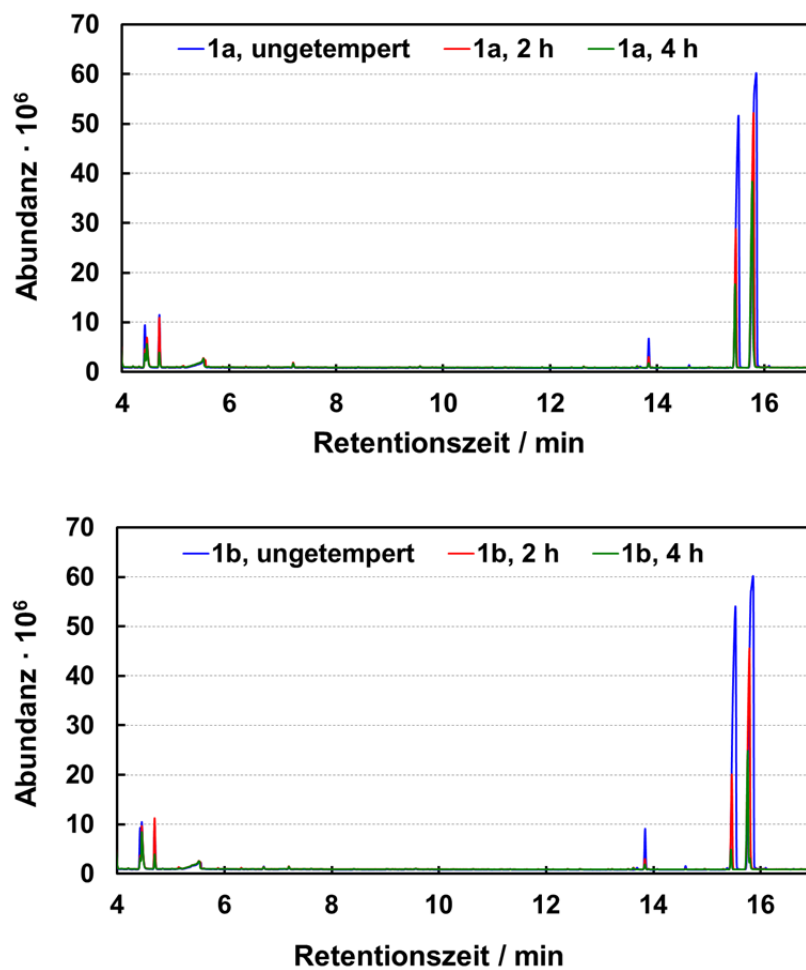


Abbildung 8-37: HS-GC-MS-Chromatogramme der DCP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperaturzeit: t_{90} (1a - oben), $t_{90+30'}$ (1b - unten)

Tabelle 8-11: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus den Chromatogrammen der DIPP-Vulkanisate mittels HS-GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz
3,97	Acetaldehyd
4,20	Ethanol
4,32	2-Methylbutan
4,43	Aceton
4,57	Ameisensäure
4,72	tert-Butanol
4,85	Isobutyleneoxid
5,03	1-Propanol
5,06	2-Methylpropanal
5,14	Methyl- <i>tert</i> -butylether
5,52	Essigsäure
5,61	2-Butanol
5,88	2-Ethoxy-2-methyl-propan
6,05	2-Methyl-1-propanol
6,10	1,1-Dimethylethylameisensäureester
6,32	2-Methyl-2-butanol
6,40	2-Methyl-2-propen-1-ol
6,73	1-Butanol
7,20	2-Pentanon
7,49	3-Methyl-2-butanol
8,42	3-Oxo-2-propenyl-butansäureester
9,38	2,4-Pentandion
9,57	2-Hexanon
10,92	4-Methyl-2-hexanon
11,17	2-Butanon
11,85	5-Methyl-2-hexanon
12,62	2,5-Hexandion
14,95	2-Nonanon
15,45	Acetophenon
15,74	α,α -Dimethylbenzenmethanol
15,79	längere n-Alkane (Undecan, Hexadecan...)
17,40	längere n-Alkane (Dodecan...)
19,74	<i>nicht eindeutig</i>
20,07	1,3-bis(1-Methylethenyl)-benzol
21,00	1,1'-(1,4-Phenylen)bis-ethanon
21,09	1,4-bis(1-Methylethenyl)-benzol
21,28	α,α -Dihydroxy-p-diisopropylbenzol
21,38	<i>nicht eindeutig</i>
21,55	α,α -Dimethyl-p-isopropyl-benzylalkohol

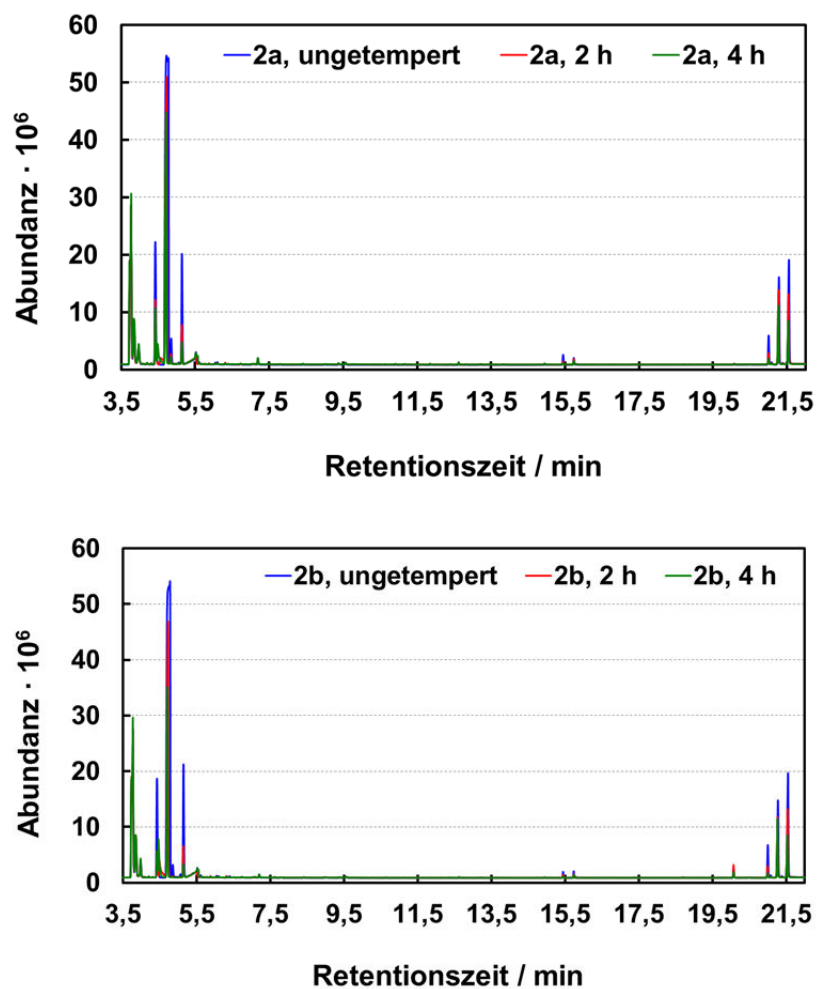


Abbildung 8-38: HS-GC-MS Chromatogramme der DIPP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperzeit: t_{90} (2a - oben), t_{90+30} (2b - unten)

Tabelle 8-12: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus den Chromatogrammen der DHP-Vulkanisate mittels HS-GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz
3,94	Isobutan
3,98	Acetaldehyd
4,05	Neopentan
4,20	Ethanol
4,32	2-Methylbutan
4,43	Aceton
4,51	Ameisensäure
4,74	<i>tert</i> -Butanol
4,85	Isobutyleneoxid
5,04	1-Propanol
5,06	2-Methyl-propanol
5,15	2-Methoxy-2-methyl-propan
5,52	2-Butanon
5,69	Essigsäure
5,79	2-Methyl-3-buten-2-ol
5,88	2-Ethoxy-2-methyl-propan
5,95	Trimethyloxiran
6,03	2,2-Diethyloxetan
6,10	1,1-Dimethylethylester der Ameisensäure
6,34	2-Methyl-2-butanol
6,41	2-Methyl-2-propen-1-ol
6,49	2-Ethyl-2-methyloxiran
6,65	3-Methyl-2-butanon
6,74	<i>nicht eindeutig</i>
7,01	2-Methoxy-2-methyl-butan
7,20	2-Pentanon
7,52	1,1-Dimethylethylester der Essigsäure
7,62	2-Methyl-2-(1-methyl)ethoxypropan
7,99	5-Methyl-3-hexen-2-on
8,02	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon
8,08	2,4,4-Trimethyl-2-penten, 2,3,4-trimethylpenten
8,18	3-Methyl-3-buten-1-ol
8,28	2-Methyl-2-pentanol
8,41	Methylisobutylketon
8,52	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
8,61	2-Methyl-acetat-2-butanol
8,95	Tetrahydro-2,2,5,5-tetramethylfuran
9,38	2,4-Pentandion
9,40	Methylisobutylketon
9,51	3-Methyl-2-butenal
9,56	4-Methyl-2-hexanon
9,68	4-Pentenylester der Butansäure
10,00	2-Methyl-acetat-2-butanol
10,64	1,2-Ethandioldiformat
10,83	2,2-Dimethyl-1-butanol

11,13	5-Methyl-2-hexanon
11,26	2-Methyl-2-(1-methylethoxy)-propaan
11,85	2,2'-[Methylenbis(oxy)bis[2-methyl-propan]
11,91	2,6-Dimethyl-6-hepten-2-ol
11,95	2,5-Dimethyl-2-hexanol
12,00	2-Hydroxy-2-methyl-ethylester-propansäure
12,14	2-Methyl-3-buten-2-ol
12,37	2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol
12,63	2,5-Hexandion
12,81	2,5-Dihydroperoxid-2,5-dimethylhexan
13,16	5,5-dimethyl-2(5H)-furanon
13,21	2-Methyl-2-Propyl-1,3-propandiol
13,37	3-Hydroxy-3-methylbutansäure
13,44	4-Isobutoxy-2-butanon
13,56	Tetrahydro-2,5-dimethyl-2H-pyranmethanol
13,81	4-Methyl-3-pentensäure
13,96	Triisobutylester der Orthoameisensäure
14,07	n-Propyl- <i>tert</i> -butylether
14,25	<i>tert</i> -Butylester der 3-Hydroxybutansäure
14,58	2-Methyl-3-buten-2-ol
14,61	1,1-Dimethylester der 3-oxobutansäure
14,85	2,2-Dimethyl-Propylester der Propansäure
14,95	6-Methyl-2-heptanon
15,14	2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol
15,45	Acetophenon
15,74	a,a-Dimethyl-benzolmethanol
15,79	Undecan (lange n-Alkanketten)

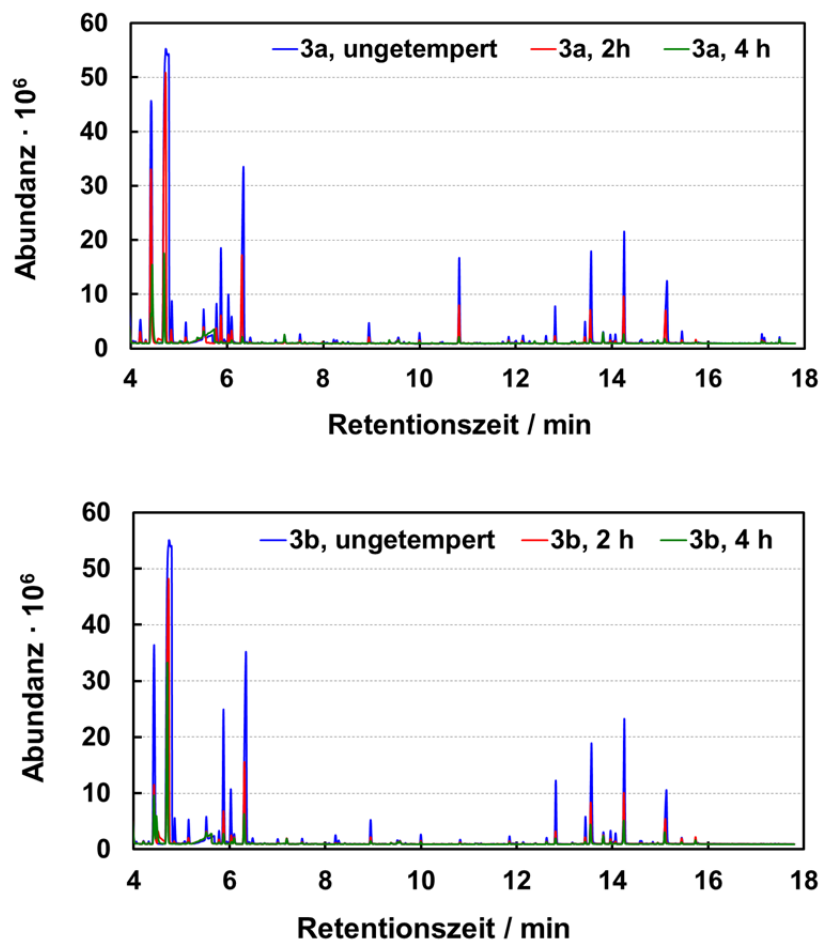


Abbildung 8-39: HS-GC-MS Chromatogramme DHBP-Vulkaniste in Abhängigkeit der Temperaturzeit: t_{90} (3a - oben), $t_{90+30'}$ (3b - unten)

Tabelle 8-13: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus den Chromatogrammen der DCP-Vulkanisate mittels GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz
5,55	2,2,3,3-Tetramethylbutan
6,42	2,2-Dimethoxybutan
10,30	α -Methylstyrol
10,42	Decan
10,50	Phenol
10,97	Propoxybenzol
11,80	Acetophenon
12,07	α -Cumylalkohol
12,13	(1-methoxy-1-methylethyl)-Benzol
12,38	2-Methyl-2-phenyl-oxiran

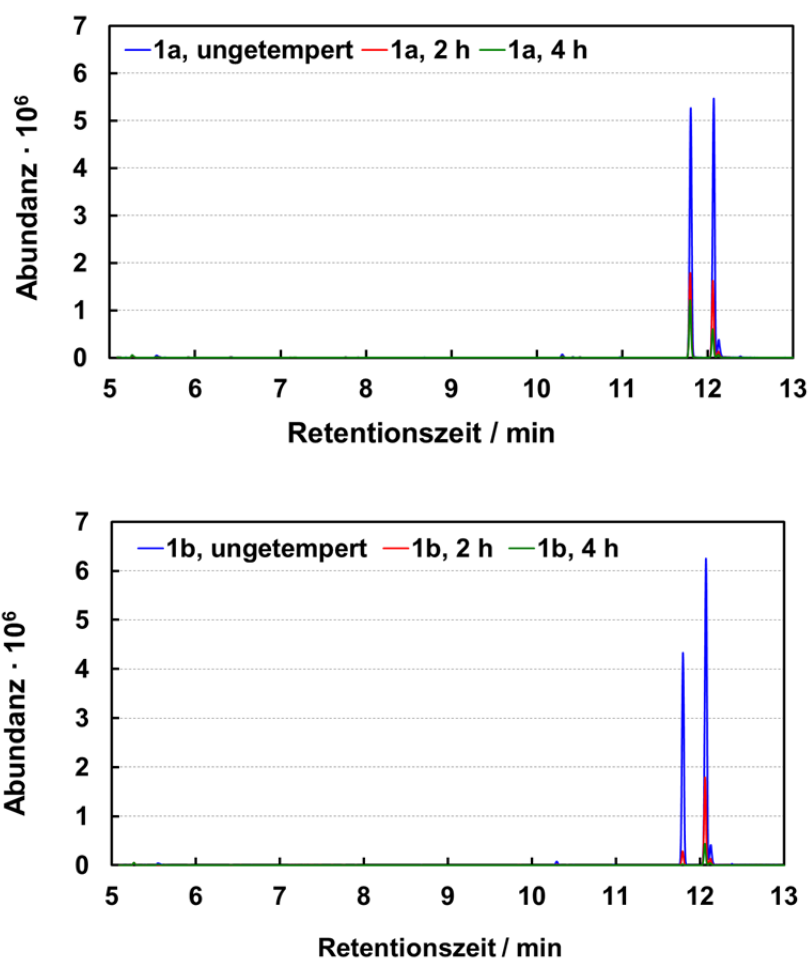


Abbildung 8-40: GC-MS Chromatogramme der DCP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperatur: t_{90} (1a - oben), t_{90+30} (1b - unten)

Tabelle 8-14: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus den Chromatogrammen der DIPP-Vulkanisate mittels GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz
5,55	2,2,3,3-Tetramethylbutan
6,42	2,2-Dimethoxybutan
8,69	Nonan
10,42	Decan
11,79	Acetophenon
12,06	α,α -Dimethylbenzylalkohol
14,96	1,3-bis(1-methylethenyl)-Benzol
16,31	1-[4-(methylethenyl)phenyl]-Ethanon
16,72	Phenol, 4-(1-methylethyl)-Acetat
17,23	1,1'-(1,4-phenylen)bis-Ethanon
17,31	<i>nicht eindeutig</i>
17,47	α,α -Dihydroxy-p-diisopropylbenzol
17,61	<i>nicht eindeutig</i>
17,75	1-[4-(1-hydroxy-1-methylethenyl)phenyl]-Ethanon
17,91	α,α -Dimethyl-p-isopropylbenzylalkohol
18,02	<i>nicht eindeutig</i>
18,58	1-(4-(1-methylethyl)phenyl)-Ethanon

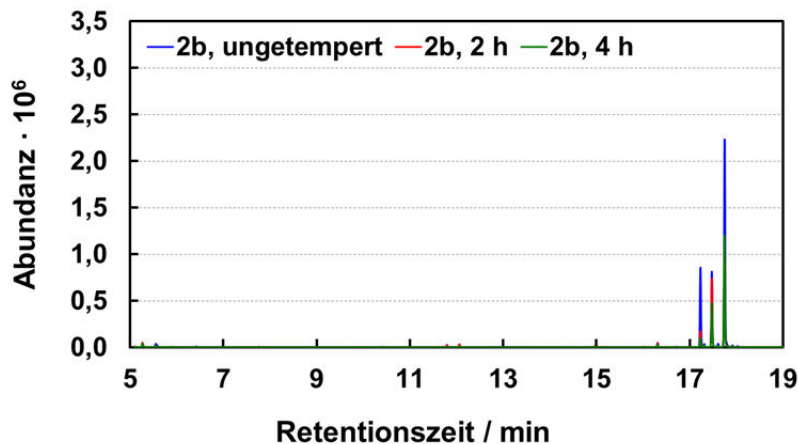
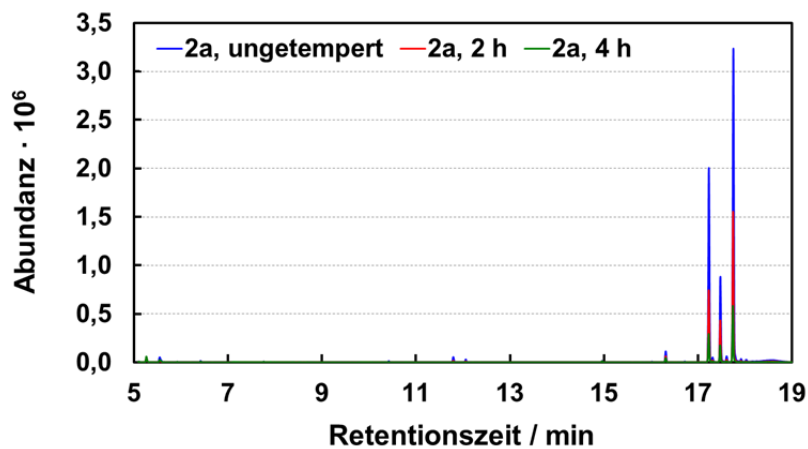


Abbildung 8-41: GC-MS Chromatogramme der DIPP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperaturzeit: t_{90} (2a - oben), t_{90+30} (2b - unten)

Tabelle 8-15: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus den Chromatogrammen der DHBP-Vulkanisate mittels GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz
5,12	Amylenhydrat
5,26	<i>nicht eindeutig</i>
5,55	2,2,4-Trimethylpentan
5,70	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
5,93	<i>nicht eindeutig</i>
6,42	2,2-Dimethoxybutan
6,51	2,2,5,5-Tetraemethyltetrahydrofuran
6,88	<i>nicht eindeutig</i>
7,71	3,3,5-Trimethyldecan
7,76	<i>nicht eindeutig</i>
7,92	3-Hydroxy-2,6,6-Trimethyl-hept-4-ensäure
8,53	(<i>tert</i> -Butoxymethyl)oxiran
8,69	Nonan
9,17	2,5-Hexandion
9,37	2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid
9,88	4-Isopropoxy-2-butanon
10,02	Tetrahydro-2,5-Dimethyl-2H-pyranmethanol
10,26	4-Methyl-3-pentensäure
10,35	Triisobutylester der Orthoameisensäure
10,42	Decan
10,46	3-Methyl-3-propylester der Butensäure
10,62	<i>tert</i> -Butylester der 3-Hydroxybutansäure
11,40	2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol
11,79	Acetophenon
12,06	α,α -Dimethylbenzylalkohol
13,37	Di- <i>tert</i> -Butylperoxid
13,42	Tetrahydro-2,5-dimethyl-2H-pyranmethanol
13,73	2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid

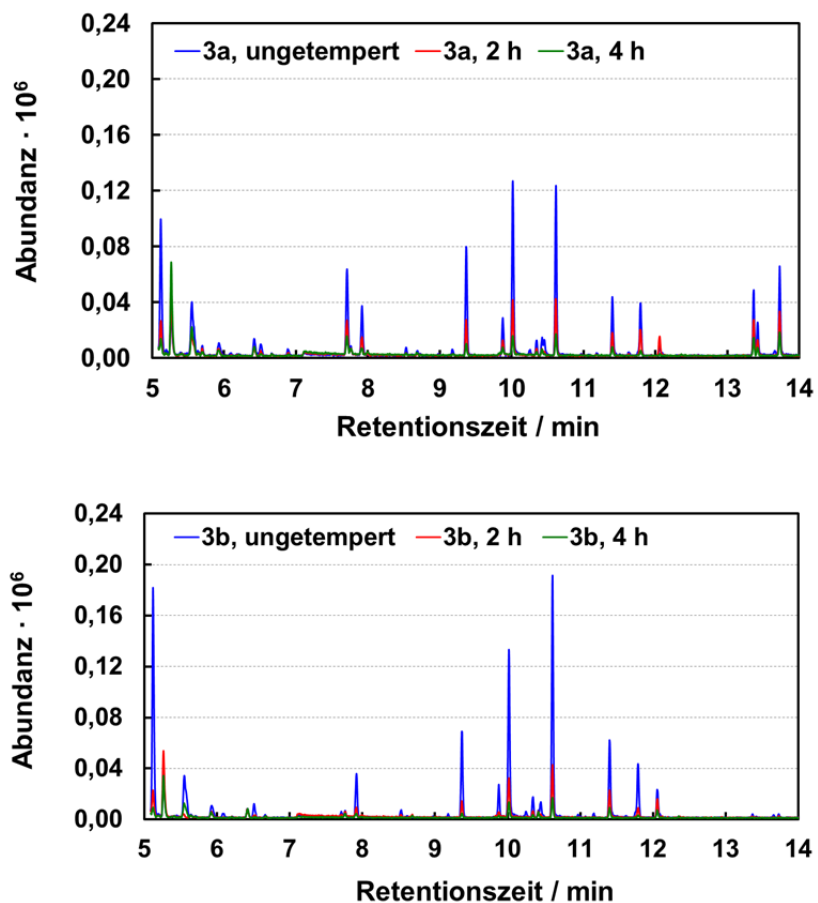


Abbildung 8-42: GC-MS Chromatogramme der DHBP-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperaturzeit: t_{90} (3a - oben), $t_{90+30'}$ (3b - unten)

Zu Kapitel 4.15.2: Einfluss von Reaktionsprodukten auf das Alterungsverhalten

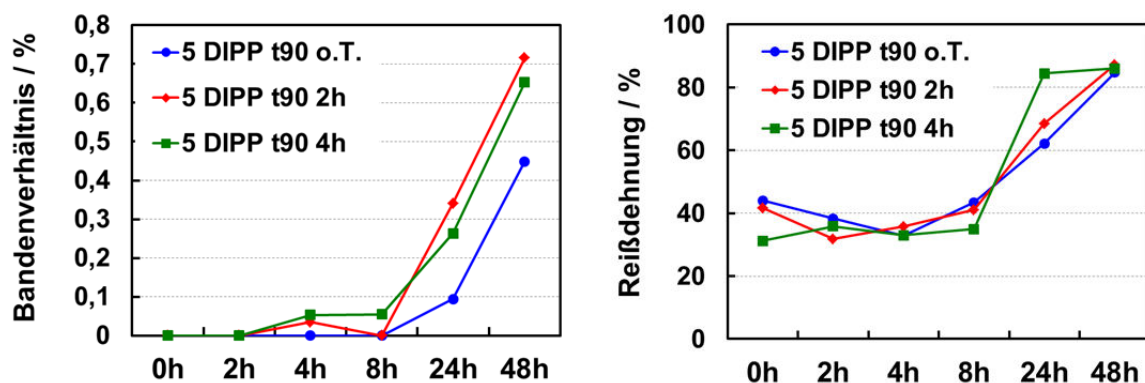


Abbildung 8-43: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der getemperten DIPP-Vulkanisate (t₉₀) als Funktion der Zeit

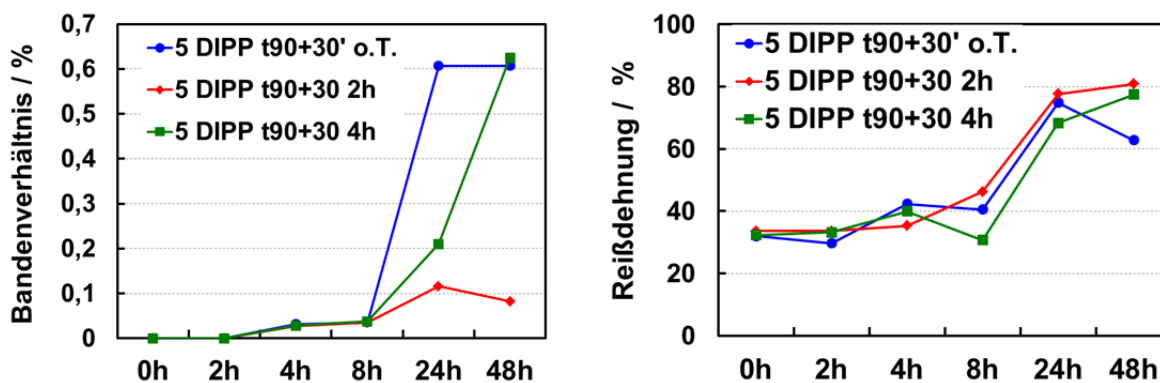


Abbildung 8-44: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der getemperten DIPP-Vulkanisate (t_{90+30'}) als Funktion der Zeit

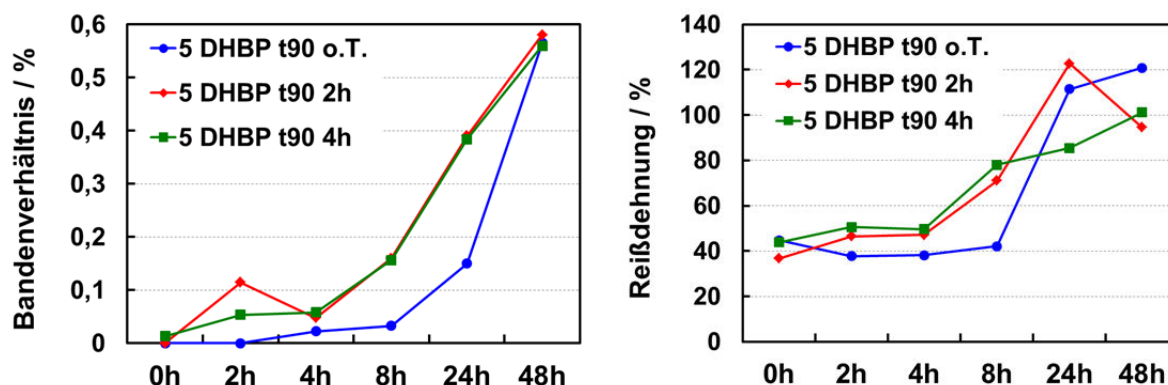


Abbildung 8-45: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der getemperten DHPB-Vulkanisate (t₉₀) als Funktion der Zeit

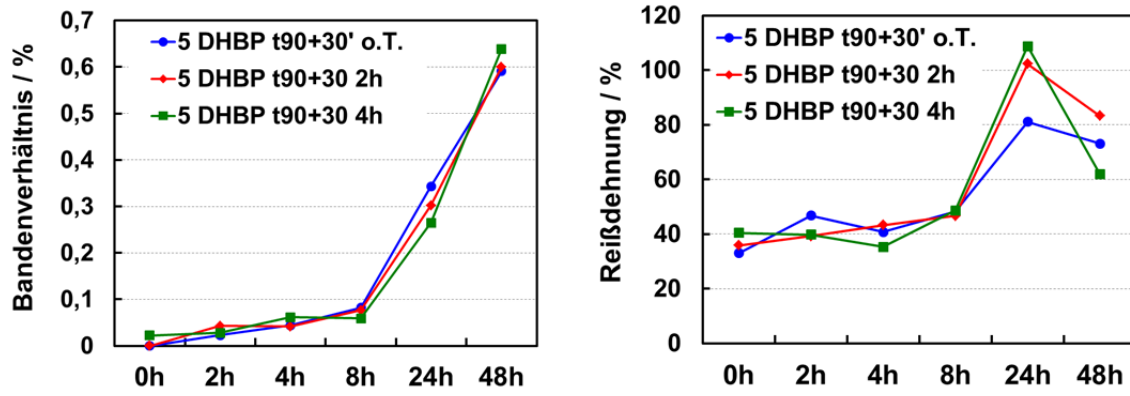


Abbildung 8-46: *links*: Darstellung der Bandenverhältnisse C=O/CH₂ (aus IR-Spektrum) – *rechts*: Reißdehnungs-Werte der getemperten DHPBP-Vulkanisate (t_{90+30'}) als Funktion der Zeit

9 Literaturverzeichnis

- [1] **T. Kempermann et al.**, *Handbuch für die Gummi-Industrie*, 2. bearbeitete Ausgabe, Bayer AG, Leverkusen, 1991
- [2] **A.G. Ferradino**, *Rubber Chem. Technol.*, 76 (2003) 694
- [3] **W. Hoffmann**, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Verlag, München, 1989
- [4] **J. A. Brydson**, *Rubbery Materials and Their Compounds*, Elsevier Applied Science, New York, 1988, 367
- [5] **H.G. Dikland, R.J.M. Hulskotte, L. van der Does, A. Bantjes**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 46 (8/1993) 608
- [6] **N.N.**, *DIN 50035, Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*, Deutsches Institut für Normung e.V., 2012
- [7] **IUPAC Recommendations**, *Pure & Appl. Chem. – Definitions of Terms Relating to Degradation Ageing and Related Chemical Transformations of Polymers*, 68 (12/1996) 2313
- [8] **F. J. Pern**, *Die angew. Makro. Chem.*, 252 (1997) 195
- [9] **M. Osborne**, *Trends and developments in the lamination process of PV modules*, Photovoltaics International, 5 (2009) 160
- [10] **U. Giese**, *Elastomeranalytik - Strategien, Methoden und Anwendungen*, DIK-Seminar, Hannover, 09.2010
- [11] **M. Santoso, U. Giese, R.H. Schuster**, *Rubber Chem. Technol.*, 81 (2007) 762
- [12] **M. Santoso, U. Giese, R.H. Schuster**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 60 (4/2007) 192
- [13] **F. Röthemeyer, F. Sommer**, *Kautschuktechnologie Werkstoffe - Verarbeitung – Produkte*, 2. überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag München (2006)
- [14] **J. Brandup, E.H. Immergut**, *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York (1989)
- [15] **G. Natta**, *Chem. Ind. (Milan)*, 39 (1957) 733, 825 und 40 (1958) 717
- [16] **H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. Swift**, *Handbook of Polymer Synthesis* (2nd edition, Marcel Dekker, New York, (2005)
- [17] **G. VerStrate**, *Ethylen-Propylen-Elastomers in Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.*, Ed.; H. Mark, C. Overberger, Wiley & Sons, New York, Vol 6 (1998) 178

- [18] **M. Galimberti, G. Baruzzi, I. Camurati, O. Fusco, F. Piemontesi, M. Vianello**, *Gummi Fasern Kunstst.*, 51 (1998) 570
- [19] **M.W. Aarts, L. Fanichet**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 48 (1995) 497
- [20] **M. van Duin, M. Dees, H.G. Dikland**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 61 (5/2008) 233
- [21] **M. Dees, M. van Duin**, *Rubber World*, 238/5 (2008) 19
- [22] **M. Dees, M. van Duin**, *Rubber World*, 238/6 (2008) 38
- [23] **M. Dees, M. van Duin, C. Twigg, H.G. Dikland**, *Rubber World*, 240 (8/2009) 13
- [24] **P. Windmuller, G. v. Doremaele**, *Process for the production of a polymer comprising monomeric units of ethylene, an α -olefin and a vinyl norbornene*, W02005/005496 A2, to DSM Elastomers B.V., 2003
- [25] **E.G. Ijpeij, P.J.H. Windmuller, H.J. Arts, F. v. d. Burgt, G.H.J. van Doremaele, M. A. Zuideveld**, *Polimerization catalyst comprising an amidine ligand*, WO 2005/090418, to DSM Elastomers B.V., Geleen, 2005
- [26] **E. Jpeij, M. Zuideveld, H.J. Arts, F. v. d. Burgt and G. van Doremaele**, *Process for the preparation of a metal-organic compound comprising a spectator ligand*, WO2007/031295, to DSM Elastomers B.V., Geleen, 2007
- [27] **M. Dees, H.G. Dikland, M. van Duin, C. Twigg**, *Keltan ACETM High-VNB Products for Peroxide Cure Applications*, VKRT Meeting Utrecht, 02-2009
- [28] **M.A. Grima, M. van Boggelen, M. Dees, G. van Doremaele, M. van Duin, P. Henricks-Knape**, *Rubber World*, 250 (4/2014) 37
- [29] **A.V. Paeglis, I.D. Collings**, *Rubber World*, 209 (1994) 39
- [30] **W. Hofmann, H. Gupta**, *Handbuch der Kautschuktechnologie – Elastomerrohstoffe*, Band 1, Dr. Gupta Verlag, Ratingen 2009
- [31] **H.G. Dikland**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 49 (1996) 413
- [32] **F.B. Baldwin, P. Borzel, C.A. Cohen, H.S. Makowski, J. F. van de Castle**, *Rubber Chem. Technol.*, 43 (1970) 522
- [33] **R. C. Keller**, *Rubber Chem. Technol.*, 61 (1988) 238
- [34] **M. van Duin, H.G. Dikland**, *Gummi Fasern Kunstst.*, 57 (10/2004) 663
- [35] **M. v. Duin, H.G. Dikland**, *Rubber Chem. Technol.*, 76 (2003) 132

- [36] **M. van Duin, R. Orza, R. Peters, V. Chechik**, *Mechanism of peroxide crosslinking of EPDM rubber*, Fachvortrag Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., 2010
- [37] **H. Meisenheimer**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 52 (1999) 724
- [38] **R.J. Pazur, L. Ferrari, H. Meisenheimer**, *Rubber World*, 231 (2005) 27
- [39] **R. C. Klingender**, *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press, Boca Raton (2008)
- [40] **H. Meisenheimer**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 43 (1990) 41
- [41] **J.E. Mark, B. Erman, F.E. Eirich**, *Science and Technology of Rubber*, 2. Aufl. Elsevier Academic Press, San Diego, 1994
- [42] **C.R. Parks, D.K. Parker, D.A. Chapman and W.L. Cox**, *Rubber Chem. Technol.*, 43 (1970) 572
- [43] **P.J. Flory**, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 14. Aufl. (1990)
- [44] **A.Y. Coran**, *Rubber Chem. Technol.*, 37 (1964) 689
- [45] **W. Scheele**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 18 (1965) 138
- [46] **M. Mooney**, *J. Appl. Phys.*, 11 (1940) 582
- [47] **R. S. Rivlin**, *Phil. Trans. Roy. Sci.*, 241 (1948) 379
- [48] **W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, E. Straube**, *Rubber Chem. Technol.*, 65 (1992) 63
- [49] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 23*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993
- [50] **Abts G.**, *Einführung in die Kautschuktechnologie*, Carl Hanser Verlag München, 2007
- [51] **F. Duerden**, *Plastics & Rubber Intern.* 11(1986) 3
- [52] Am. Pat.: 1080 (1838); Am. Pat.: 3633 (1843) **Ch. Goodyear**
- [53] **K. Hummel**, *Die angew. Makro. Chem.* 76 (1979) 25-38
- [54] **M.R. Krejsa, J.L. Koenig**, *Rubber Chem. Technol.*, 66 (1993) 376
- [55] **A.Y. Coran**, *Rubber Chem. Technol.*, 68 (1995) 351

- [56] **N.J. Morrision, M. Porter**, *Rubber Chem. Technol.*, 57 (1984) 63
- [57] **W. Hofmann, H. Gupta**, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2001
- [58] **K. Naskar, J.W.M. Noordermeer**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 57 (5/2004) 235
- [59] **G. Lucas, U. Giese**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 61 (4/2008) 180
- [60] **Datenblatt Akzo Nobel Polymer Chemicals BV**, *Mechanism of thermal decomposition of Perkadox® BC*
- [61] **Datenblatt Akzo Nobel Polymer Chemicals BV**, *Mechanism of thermal decomposition of Perkadox® 14*
- [62] **Datenblatt Akzo Nobel Polymer Chemicals BV**, *Mechanism of thermal decomposition of Trigonox® 101*
- [63] **I. I. Ostromislensky**, *J. Russ. Phys. Chem.*, 47 (1915) 1467
- [64] **L.D. Loan**, *Rubber Chem. Technol.*, 40 (1967) 149
- [65] **K. Hummel et. al.**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 14 (1961) 171
- [66] **W. Hofmann**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 40 (1987) 308
- [67] **F.P. Baldwin, G. VerStrate**, *Rubber Chem. Technol.*, 45 (1972) 709
- [68] **J. B. Claas**, *Rubber World*, 220 (1999), 35
- [69] **P. R. Dluzneski**, *Rubber Chem. Technol.*, 74 (2001), 451
- [70] **C. R. Parks, O. Lorenz**, *J. Polymer Sci.*, 50 (1961) 287
- [71] **H. Westlinning, S. Wolf**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 19 (1966) 470
- [72] **M. van Duin, R. Orza, R. Peters, V. Chechik**, *Macromol. Symp.*, 291-292 (2010) 66
- [73] **M. van Duin, R. Peters**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 62 (9/2009) 458
- [74] **M. van Duin**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 55 (4/2002) 150
- [75] **K. Naskar**, *Dynamically vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomers: Exploring Novel Routes for Crosslinking with Peroxides*, Dissertationsschrift, University of Twente, Netherlands, 2004

- [76] **R.A. Orza, P.C.M.M. Magusin, V.M. Litvinov, M. van Duin, M.A.J. Michels**, *Macromolecules*, 42 (2009) 8914
- [77] **J. A. Brydson**, *Rubbery Materials and Their Compounds*, Elsevier Applied Science, London, 1988
- [78] **N.N.**, *Solubility Aspects of Peroxides in Modification of Polymers and Polymer Blends*, Technical Bulletin Akzo Nobel Chemicals B.V., 2009
- [79] **G. Lucas**, *Ursache, Analyse und Reduzierungsstrategien von organischen Emissionen aus Elastomerwerkstoffen*, Dissertationsschrift Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2011
- [80] **W. Scheele**, *Rubber Chem. Technol.*, 34 (1961) 1306
- [81] **W. Scheele, E. Rohde**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 17 (1964) 53
- [82] **G. Wedler**, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- [83] **J. Peter, W. Heidemann**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 10 (1957) 168
- [84] **N.N.**, *DIN 53529-1: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Vulkametrie*, Deutsches Institut für Normung e.V., 1983-03
- [85] **N.N.**, *DIN 53529-2: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Vulkametrie, Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen*, Deutsches Institut für Normung e.V., 1983-03
- [86] **G. Streit, S. Reggentin**, *Gummi Fasern Kunstst.*, 49 (2/1996) 134
- [87] **W.A. Pyror**, *Einführung in die Radikalchemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- [88] **W. Ando**, Ed., *Organic Peroxides*, John Wiley and Sons, New York, 1992
- [89] **G. Streit**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 40 (1987) 46
- [90] **AkzoNobel Functional Chemicals**, *Crosslinking Elastomers and thermoplastics*, 03/2013, 15
- [91] **S. Mani**, *Fundamentals Aspects Of Crosslinking Control PF PDMS Rubber At High Temperatures Using TEMPO Nitroxide*, Dissertationsschrift, Universität Laval, Québec, 2011
- [92] **H.G. Dikland**, *Coagents in Peroxide Vulcanizations of EP(D)M Rubber*, Dissertationsschrift, Universität Twente, Netherlands, 1992
- [93] **R. Costin, W. Nagel**, *Gummi Fasern Kunstst.*, 52 (8/1999) 586

- [94] **S.K. Henning, R. Costin**, *Rubber World*, 233 (2006) 28
- [95] **R.E. Drake, J.M. Labriola, J.J. Holliday**, *Improving Properties of EPM and EPDM with Coagents*, American Chemical Society, Chicago, IL, April 19-22, 1994
- [96] **S.K. Henning**, *The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers*, Proceedings of the 56th International Wire & Cable Symposium, Lake Buena Vista 2007
- [97] **R.R. Babu, N.K. Singha, K. Naskar**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113 (2009) 3207
- [98] **R.R. Babu, N.K. Singha, K. Naskar**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117 (2010) 1578
- [99] **S.K. Henning, W.M. Boye**, *Rubber World*, 240 (2009) 31
- [100] **S.K. Henning**, *Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents III: Blending Coagents to Optimize Processing, Vulcanization and the Physical Properties of Rubber Compounds*, Proceedings Rubber Expo and 176th Fall Technical Meeting, Pittsburgh 2009
- [101] **R.E. Drake, J.J. Holliday, M.S. Costello**, *Gummi Fasern Kunstst.*, 48 (10/1995) 719
- [102] **F.R. de Risi, J.W.M. Noordermeer**, *Rubber Chem. Technol.*, 80 (2007) 83
- [103] **Z.H. Murgic, J. Jelencic, L. Murgic**, *Polym. Eng. Sci.*, 38 (1998) 689
- [104] **Wacker Chemie AG**, *Für starke Verbindungen*, München, 09/2013
- [105] **V. Börger, U. Dittrich, T. Klose**, *Verwendung von Polyorganosiloxanen bei der Verarbeitung und Vulkanisation von Kautschuk*, Patent WO2011095538 A1, Schill + Seilacher "Struktol" GmbH, Hamburg, 2011
- [106] **V. Börger, U. Dittrich, T. Klose**, *Use of polyorganosiloxanes in processing and vulcanising rubber*, Patent EP 2531512 B1, Schill + Seilacher "Struktol" GmbH, Hamburg, 2013
- [107] *Technical Data Sheet*, Struktol®HT 600, Schill + Seilacher "Struktol" GmbH, Hamburg 02/2014
- [108] **H.G. Elias, F. Patat**, *J. Polym. Sci.*, 29 (119/1958) 141
- [109] **H.G. Dikland, L.R. Maag, R. Wommelsdorf**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 52 (3/1999) 176
- [110] **W. Hofmann, H. Gupta**, *Handbuch der Kautschuktechnologie – Mischrohstoffe*, Band 2, Dr. Gupta Verlag, Ratingen 2009

- [111] **N.M. Huntink, R.N. Datta, J.W.M. Noordermeer**, *Rubber Chem. Technol.*, 77 (2004) 476
- [112] **N. Grassie, G. Scott**, *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985
- [113] **H.M. Issel**, *Thermodynamische und rheologische Steuerung der Materialeigenschaften von Elastomersystemen durch trans-Poly(octylen)*, Dissertationsschrift, Universität Hannover, 1993
- [114] **N.N.**, *DIN ISO 1817: Elastomere – Bestimmung des Verhaltens gegenüber Flüssigkeiten*, Deutsches Institut für Normung e.V., 2008
- [115] **C.E. Anagnostopoulos, A.Y. Coran, H.R. Gamrat**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4 (1960) 181
- [116] **P.J. Flory, J. Rehner**, *J. Chem. Phys.*, 11 (1943) 521
- [117] **W. Kuhn**, *Angewandte Chemie*, 102 (1990) 1
- [118] **V. M. Litvinov, A. A. Dias**, *Macromolecules*, 34 (12/2001) 4051
- [119] **G. Simon, K. Baumann, W. Gronski**, *Macromolecules*, 25 (14/1992) 3624
- [120] **M. Fratricova, P. Schwarzer, W. Kuhn**, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 59 (2006) 229
- [121] **E.K. Peregi**, *Thermisch-oxidative Alterungsvorgänge bei Dienkautschuken*, Dissertationsschrift, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2008
- [122] **W. Kuhn, P. Barth, S. Hafner, G. Simon, H. Schneider**, *Macromolecules*, 27 (20/1994) 5773
- [123] **J.C. Ambelang, R.H. Kline, O.M. Lorenz, C.R. Parks, C. Wadelin, J.R. Shelton**, *Rubber Chem. Technol.*, 36 (5/1963) 1497
- [124] **P. Schneider**, *Kautschuk und Gummi*, 6 (1953) WT 111
- [125] **A. Morlier, S. Blankemeyer, I. Kunze, M. Köntges**, Ergebnis des Gemeinschaftsprojektes von Alfasolar GmbH– DIK – ISFH: EFRE-Förderkennzeichen W2-8011 8653, Verbesserung des EVA-Laminationsprozesses von Photovoltaikmodulen
- [126] **S. Ronan, M. Santoso, T. Alshuth, U. Gies, R. H. Schuster**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 62 (4/2009) 182
- [127] **R.W. Keller**, *Rubber Chem. Technol.*, 58 (3/1985) 637
- [128] **J.R. Shelton**, *Rubber Chem. Technol.*, 30 (5/1957) 1251

- [129] **R. Stoček, M. Gehde, G. Heinrich**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 62 (4/2009) 170
- [130] **N.N.**, *ISO 188, Rubber, vulcanized or thermoplastic – Accelerated ageing and heat resistance tests*, International Organization for Standardization, 2011
- [131] **E. Peregi, B. Huneke, U. Giese, T. Alshuth, M. Klüppel**, *Impact of polymer type and crosslinking structure on thermal aging properties of polymer*, Poster KHK, Hannover 2004
- [132] **J.L. Bolland, G. Gee**, *Trans. Faraday Soc.*, 42 (1946) 236
- [133] **J.L. Bolland, G. Gee**, *Trans. Faraday Soc.*, 42 (1946) 244
- [134] **J.L. Bolland**, *Quarterly Rev. Chem. Soc.*, 3 (1949) 1
- [135] **N.S. Allen, M. Edge**, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Elsevier Applied Science, London-New York (1992)
- [136] **W.L. Hawkins**, *Polym. Eng. Sci.*, 5 (3/1965) 196
- [137] **Yu.A. Shlyapnikov, S.G. Kriyushkin, A.P. Mar'in**, *Antioxidative Stabilization of Polymers*, Taylor & Francis Publishers, London (1996)
- [138] **G. Scott**, *Mechanism of Polymer Degradation and Stabilisation*, Elsevier Applied Science, London-New York, (1990) 170
- [139] **L. Bateman, H. Huges, A.L. Morris**, *Discussion of the Faraday Society*, 14 (1953) 190
- [140] **L. Bateman**, *Quarterly Rev. Chem. Soc.*, 8 (1954) 147
- [141] **H.H.G. Jellinek**, *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, (1978)
- [142] **J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba**, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, (1995)
- [143] **G.A. Russell**, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3871
- [144] **R. Stair, W.W. Coblenz**, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 15 (3/1935) 295
- [145] **J.H. Lady, R.E. Adams, I. Kesse**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3 (7/1960) 65
- [146] **L. Gonon, J.L. Gardette**, *Polymer*, 41 (2000) 1669
- [147] **A. Hoff, S. Jacobsson**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1982) 2539

- [148] **D.M. Mowery, R.A. Assink, D.K. Derzon, S.B. Klamo, R. L. Clough, R. Bernstein**, *Macromolecules*, 38 (2005) 5035
- [149] **K. Nakayama, T. Watanabe, Y. Ohtake, M. Furukawa**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108 (2008) 2578
- [150] **H. Bender, E. Campomizzi**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 53 (1-2/2000) 14
- [151] **F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste**, *Polymer Degradation Stability*, 60 (2-3/1998) 321
- [152] **E. A. Snijders, A. Boersma, B. van Baarle, J. Noordermeer**, *Polymer Degradation Stability*, 89 (2/2005) 200
- [153] **M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste**, *Polymer Degradation Stability*, 63 (1/1999) 121
- [154] **F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire**, *Polymer Degradation Stability*, 67 (3/2000) 469
- [155] **E. A. Snijders, A. Boersma, B. van Baarle, P. Gijsman**, *Polymer Degradation Stability*, 89 (3/2005) 484
- [156] **C. Twigg, M. Dees, M. van Duin**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 63 (10/2010) 436
- [157] **P.M. Norling**, *Rubber Chem. Technol.*, 38 (5/1965) 1198
- [158] **J. Wiese, K.T. Gillen, R.L. Clough**, *Polymer*, 38 (8/1997) 1929
- [159] **G.-Y.Li, J.L. Koenig**, *Rubber Chem. Technol.*, 78 (2/2005) 355
- [160] **K. Reiners**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 67 (6/2014) 18
- [161] **N.N.**, *DIN ISO 48:2009-10, Elastomere und thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Härte (Härte zwischen 10 IRHD und 100 IRHD)*, International Organization for Standardization, 2009
- [162] **L. Zlatkevich**, *Luminescence Techniques in Solid-States Polymer Research*, Marcel Dekker, Inc. New York (1989)
- [163] **A.M. Gracia-Campaña, W.R.G. Baeyens, L. Cuadros-Rodríguez, F. Alés Barroero, J.M. Bosque-Sendra, L.Gámiz-Gracia**, *Current Organic Chemistry*, 6 (2002) 1
- [164] **G.E. Ashby**, *J. Polym. Sci.*, 50/L (153/1961) 99
- [165] **G.D. Mendenhall**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (4/1977) 225

- [166] **G. Ahlblada, D. Forsström, B. Stenberga, B. Terselius, T. Reitbergerb, L.-G Svenssonc**, *Polymer Degradation Stability*, 55 (3/1997) 287
- [167] **B. Lánská, L. Matisová-Rychlá, J. Rychlý**, *Polymer Degradation Stability*, 61 (1/1998) 119
- [168] **R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, C. Podină, Z. Osawa** *Polymer Degradation Stability*, 61 (1/1998) 109
- [169] **D. Forsström, A. Kron, B. Mattson, T. Reitberger, B. Stenberg, B. Terselius** *Rubber Chem. Technol.*, 65 (4/1992) 736
- [170] **M.A. Santoso**, *Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz*, Dissertationsschrift Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2011
- [171] **C. Schwarzendahl**, *Thermisch-Oxidatives Alterungsverhalten von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk*, Dissertationsschrift Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2013
- [172] **M. Santoso, Y. Navarro Torrejón, U. Giese, R.H. Schuster**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 61 (6/2008) 306
- [173] **Y. Navarro Torrejón, U. Giese**, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 65 (3/2012) 25
- [174] **P.W. Atkins**, *Physikalische Chemie*, Oxford University Press (1996)
- [175] **G.F. Fedorova, A.V. Trofimov, R.F. Vasil'ev, T.L. Veprintsev**, *ARKIVOC 2007 (viii)* 163-215
- [176] **J.A. Howard, K.U. Ingold**, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (4/1968) 1056
- [177] **F. Käser, B. Roduit**, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 93 (1/2008) 231
- [178] **K. Jacobsen, P. Eriksson, T. Reitberger, B. Stenberg**, *Adv. Polym. Sci.*, 169 (2004) 151
- [179] **S. Kromidas**, *Validierung in der Analytik*, 2. überarbeitete Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2001
- [180] **W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert**, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005
- [181] **N.N.**, *ISO 14932: Rubber compounding ingredients - Organic vulcanizing agents - Determination of organic peroxide content*, International Organization for Standardization, 2012

-
- [182] **K.P.C. Vollhardt, N.E. Shore**, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000
- [183] **H.P. Latscha, H.A. Klein**, *Chemie-Basiswissen*, 6. Auflage - Teil 1, Springer Verlag, 1994
- [184] **J.E. Mark**, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2. Ausgabe, Springer Verlag, 2007
- [185] *Material Safety Data Sheet*, Keltan®EP(D)M, DSM Elastomers Europe B.V., Sittard, 02/2006
- [186] **N.N.**, *DIN ISO 815-1: Elastomere - Bestimmung des Druckverformungsrestes bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen*, Deutsches Institut für Normung e.V., 2010

10 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
ACE	Advanced Catalysis Elastomers
ACN	Acrylnitril
ASM	Alterungsschutzmittel
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BHT	Butylhydroxytoluol
BR	Butadien-Kautschuk
bzw.	beziehungsweise
CL	Chemilumineszenz
CR	Chlorierter Polyethylen-Kautschuk
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
d	Tag (<i>engl.</i> : day)
DCP	Dicumylperoxid
DCPD	Dicyclopentadien
DHBP	2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.butylperoxi-hexan
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIPP	Di-(tert-butylperoxiisopropyl-benzol
DLO	Diffusion Limited Oxidation
dNm	Dezi-Newtonmeter
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVR	Druckverformungsrest
EDMA	Ethylen-Glycol-Dimethacrylat
ENB	Ethyliden-2-Norbornen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer
EPM	Ethylen-Propylen-Copolymer
EV	Efficient Vulcanisation
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk
exp.	experimentell
FKM	Fluorkautschuk
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie mit Massendetektor
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde (<i>engl.</i> : hour)
HD	1,4-Hexadien
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HS	Headspace
Hz	Hertz
I	Intensität

IS	Interner Standard
IIR	Isopren-Isobutylene-Kautschuk
IRHD	International Rubber Hardness Degree
ISC	Intersystem Crossing
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
kg	Kilogramm
LOD	Nachweisgrenze (<i>engl.</i> : Limit of Detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (<i>engl.</i> : Limit of Quantification)
mAU	Milli absorbance units
MDR	Moving Die Rheometer
min	Minute
(m)l	(Milli)Liter
(m)m	(Milli)Meter
(m)mol	(Milli)Mol
MPa	Mega Pascal
(m)s	(Milli)Sekunde
n. b.	nicht bestimmbar
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NE	Anzahl der Experimente (<i>engl.</i> : number of experiments)
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NR	Naturkautschuk
NS	Anzahl der Scans (<i>engl.</i> : number of scans)
OIT	Oxidation Induction Time
phr	parts per hundred rubber
ppm	parts per million
Q	Quellgrad
RDB	Restdoppelbindungen
RP	Reversed phase
RPG	Restperoxidgehalt
RT	Raumtemperatur
SEV	Semi Efficient Vulcanisation
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
t	Zeit (<i>engl.</i> : time)
T	Tesla
TAC	Triallylcyanurat
TAIC	Triallylisocyanurat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
tert.	tertiär
theo.	theoretisch
TRIM	Trimethylpropan

TM	Unregistered Trade-Mark
TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline
UV	Ultraviolett
μ	Mikro
VA	Vinyl-Acetat
VNB	5-Vinyliden-2-Norbornen
XNBR	Carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuk
XP	Experimental-Product

Symbol**Bedeutung**

A	Arrhenius Frequenzfaktor (Häufigkeits- oder Stoßfaktor) / -
$[A]_0$	Anfangskonzentration von A / -
$[A]_t$	Konzentration von A zum Zeitpunkt t / -
B_0	Feldstärke / T
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
E_a	Aktivierungsenergie / kJ/mol
F	Kraft / N
G	Schubmodul / GPa
h	Höhe der Probe / mm
I_{CL}	Emissionsintensität der Chemilumineszenz / mV
K	Kelvin
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante / s^{-1}
M	Molmasse / g/mol
M_0	Magnetisierung in B_0 vor dem Puls / A/m
$M(t)$	Magnetisierung zum Zeitpunkt t / A/m
m	Steigung der Geraden
m	Masse / g
n	Reaktionsordnung / - bzw. Anzahl der Messungen
Q	Quellgrad / %
R	Gaskonstante / J/mol·K
S_{rel}	relative Standardabweichung / -
T	Temperatur / K oder $^{\circ}\text{C}$
T_g	Glasübergangstemperatur / $^{\circ}\text{C}$
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit / ms
t	Zeit / min oder sec
t_i	Inkubationszeit / min
t_R	Retentionszeit / min
t_x	Umsatzzeit / min
$t_{1/2}$	Halbwertszeit / s
V_0	Molvolumen des Lösungsmittels / cm^3/mol
X	Vernetzungsumsatz / %
χ	Huggins'scher Wechselwirkungsparameter / -

ε	Dehnung / %
ϕ_r	Volumenfraction im gequollenen Gel / -
ϕ_{CL}	Quantenausbeute / %
λ	Wellenlänge / nm
π^*	unbesetztes antibindendes Orbital / -
ν_e	Netzbogendichte / Vernetzungsdichte / mol/cm ³
ν	Wellenzahl / cm ⁻¹
ρ	Dichte / g/cm ³
σ	Spannung / N/m ²
τ	zeitlicher Abstand bei NMR Messungen / -
ΔH_m	Änderung der molaren Mischungsenthalpie / J/mol
ΔG_m	Änderung der molaren Gibbs'sche Mischungsenthalpie / J/mol
ΔG_{el}	Änderung der elastischen freien Energie / J
Δl	Auslenkung / m
ΔS	Drehmomentdifferenz $S_{max} - S_{min}$ / dNm
ΔS_M	Änderung der Mischungsentropie [J/K]

11 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden mit freundlicher Genehmigung der Projektpartner veröffentlicht:

S. Klotz, U. Giese

Determination of residual peroxide content in elastomers considering ageing processes

Deutsche Kautschuk Tagung, Nürnberg, 2012 (Vortrag)

S. Klotz, U. Giese

Influence of residual peroxide content on ageing processes of elastomers

10. Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover, 2012 (Poster)

A. Morlier, S. Klotz, S. Sczuka, I. Kunze, I. Schaumann, S. Blankemeyer, M. Siegert, T. Döring, T. Alshuth, U. Giese, M. Denz, M. Köntges

Einfluss des Laminationsprozesses auf das Alterungsverhalten von PV Modulen

28. Symposium für Photovoltaische Solarenergie, Bad Staffelstein, 2013 (Vortrag)

A. Morlier, S. Klotz, S. Sczuka, I. Kunze, I. Schaumann, S. Blankemeyer, M. Siegert, T. Döring, T. Alshuth, U. Giese, M. Denz, M. Köntges

Influence of the curing state of ethylene-vinyl acetate on photovoltaic modules aging 28th

European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 2013 (Vortrag)

Die Arbeit obliegt der Geheimhaltung seitens der Projektpartner und stand daher für weitere Veröffentlichungen nicht zur Verfügung.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Köln, 01. Februar 2015

Sabine Klotz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Nachname	Sabine Klotz
Geburtsdatum	02. Januar 1985
Geburtsort	Kirchen (Sieg)
Familienstand	Ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Berufstätigkeit

Seit 08/2014	Materialentwicklerin Elastomere bei der Vorwerk Autotec GmbH & Co KG in Wuppertal
06/2010 – 04/2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover

Dissertation

06/2010 – 02/2015	Externe Doktorandin der Leibniz Universität Hannover Thema: Charakterisierung der Alterungsstabilität peroxidisch vernetzter Elastomere
-------------------	--

Studium

10/2007 – 03/2010	Masterstudium Chemie an der Universität Siegen
10/2009 – 03/2010	Masterarbeit bei der Rohm and Haas Europe Service Aps in Frankfurt a. M. in Kooperation mit der Arbeitsgruppe der Analytischen Chemie an der Universität Siegen Thema: Analytische Untersuchungen zur Wirkweise der Rezepturbestandteile eines reaktiven Einschichtbinde-systems
10/2004 – 09/2007	Bachelorstudium Chemie an der Universität Siegen
05/2007 – 09/2007	Bachelorarbeit bei der Lanxess Deutschland GmbH in Leverkusen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe der Analytischen Chemie an der Universität Siegen Thema: Versuche zur Beschichtung von austenitisch kaltverfestigten Bändern mit NBR- und HNBR-Kautschukmischungen für eine verbesserte Alterungs- und Medienbeständigkeit

Schulbildung

08/1995 – 03/2004	Freiherr-vom-Stein Gymnasium Betzdorf-Kirchen (Sieg); Allgemeine Hochschulreife
-------------------	---

Köln, 01. Februar 2015

Sabine Klotz